

## Bibliographic Fields

## Document Identity

(19)【発行国】

日本国特許庁(JP)

(12)【公報種別】

公開特許公報(A)

(11)【公開番号】

特開2001-354408(P2001-354408  
A)

(43)【公開日】

平成13年12月25日(2001.12.25)

(19) [Publication Office]

Japan Patent Office (JP)

(12) [Kind of Document]

Unexamined Patent Publication (A)

(11) [Publication Number of Unexamined Application]

Japan Unexamined Patent Publication 2001 - 354408 (P2001 -  
354408A )

(43) [Publication Date of Unexamined Application]

Heisei 13 year December 25 day (2001.12.25)

## Public Availability

(43)【公開日】

平成13年12月25日(2001.12.25)

(43) [Publication Date of Unexamined Application]

Heisei 13 year December 25 day (2001.12.25)

## Technical

(54)【発明の名称】

シリカ微粒子分散液及びその製造方法

(54) [Title of Invention]

SILICA FINE PARTICLE DISPERSED LIQUID AND  
ITS MANUFACTURING METHOD

(51)【国際特許分類第7版】

C01B 33/141

B01J 13/00

B05D 5/04

【FI】

C01B 33/141

B01J 13/00 B

B05D 5/04

【請求項の数】

12

【出願形態】

OL

【全頁数】

14

【テーマコード(参考)】

4D0754G0654G072

【Fターム(参考)】

4D075 CA13 CA35 CB04 CB06 DA04 DB01

(51) [International Patent Classification, 7th Edition]

C01B 33/141

B01J 13/00

B05D 5/04

[FI]

C01B 33/141

B01J 13/00 B

B05D 5/04

[Number of Claims]

12

[Form of Application]

OL

[Number of Pages in Document]

14

[Theme Code (For Reference)]

4 D0754G0654G072

[F Term (For Reference)]

4 D075 CA&lt;SP&gt;13&lt;/SP&gt;C A35 CB04 CB06 DA04 DB01

**JP2001354408A**

**2001-12-25**

DB18 DB36 DB38 DB48 DC27 EA10 EB07  
EB12 EB14 EB15 EB19 EB20 EB22 EB35 EB38  
EB43 EC03 4G065 AA01 AA02 BA20 BB06  
CA11 DA09 EA10 FA02 4G072 AA28 BB05  
CC01 EE01 GG03 HH17 HH21 HH30 JJ21  
KK03 MM26 PP02 PP07 RR05 RR12 TT01  
TT05 TT09 UU25

DB18 DB36 DB38 DB48 DC27 EA10 EB07 EB12 EB14  
EB15 EB19 EB20 EB22 EB35 EB38 EB43 EC 03 4G065  
AA01 AA02 BA 20 BB06 CA11 DA09 EA10 FA02 4G072  
AA28 BB05 CC01 EE01 GG03 HH17 HH21 HH30 JJ21  
KK03 MM26 PP02 PP07 RR05 RR12 TT01 TT05 TT09  
UU25

**Filing**

【審査請求】

[Request for Examination]

未請求

Unrequested

(21)【出願番号】

(21) [Application Number]

特願2000-336357(P2000-336357)

Japan Patent Application 2000 - 336357 (P2000 - 336357)

(22)【出願日】

(22) [Application Date]

平成12年11月2日(2000. 11. 2)

2000 November 2 days (2000.11 . 2)

**Foreign Priority**

(31)【優先権主張番号】

(31) [Priority Application Number]

特願2000-9640(P2000-9640)

Japan Patent Application 2000 - 9640 (P2000 - 9640 )

(32)【優先日】

(32) [Priority Date]

平成12年1月19日(2000. 1. 19)

2000 January 19 days (2000.1 . 19)

(33)【優先権主張国】

(33) [Priority Country]

日本(JP)

Japan (JP )

(31)【優先権主張番号】

(31) [Priority Application Number]

特願2000-112869(P2000-112869)

Japan Patent Application 2000 - 112869 (P2000 - 112869 )

(32)【優先日】

(32) [Priority Date]

平成12年4月14日(2000. 4. 14)

2000 April 14 days (2000.4 . 14)

(33)【優先権主張国】

(33) [Priority Country]

日本(JP)

Japan (JP )

**Parties**

**Applicants**

(71)【出願人】

(71) [Applicant]

【識別番号】

[Identification Number]

000122298

000122298

【氏名又は名称】

[Name]

王子製紙株式会社

**OJI PAPER CO. LTD. (DB 69-053-6164 )**

【住所又は居所】

[Address]

東京都中央区銀座4丁目7番5号

Tokyo Prefecture Chuo-ku Ginza 4-7-1

## Inventors

(72)【発明者】

【氏名】

野口 哲朗

【住所又は居所】

東京都江東区東雲1丁目10番6号 王子製紙株式会社東雲研究センター内

(72)【発明者】

【氏名】

田尻 耕三

【住所又は居所】

東京都江東区東雲1丁目10番6号 王子製紙株式会社東雲研究センター内

(72) [Inventor]

[Name]

Noguchi Tetsuro

[Address]

Inside of Tokyo Prefecture Koto-ku Shinonome 1-10-6 Oji Paper Co. Ltd. (DB 69-053-6164 ) Shinonome research center

(72) [Inventor]

[Name]

Tajiri Kozo

[Address]

Inside of Tokyo Prefecture Koto-ku Shinonome 1-10-6 Oji Paper Co. Ltd. (DB 69-053-6164 ) Shinonome research center

## Agents

(74)【代理人】

【識別番号】

100078503

【弁理士】

【氏名又は名称】

中本 宏 (外2名)

(74) [Attorney(s) Representing All Applicants]

[Identification Number]

100078503

[Patent Attorney]

[Name]

Nakamoto Hiroshi (2 others )

## Abstract

(57)【要約】

【課題】

粒度分布がシャープであり、乾燥によって多孔質でかつ透明度の高い塗膜を形成できる微粒子シリカ分散液を提供する。

【解決手段】

窒素吸着法による比表面積が  $300\text{m}^2/\text{g}\sim 1000\text{m}^2/\text{g}$  で、細孔容積が  $0.4\text{ml/g}\sim 2.0\text{ml/g}$  であるシリカ微粒子がコロイド状に分散した液をシード液とし、該シード液に対しアルカリの存在下、活性ケイ酸水溶液及び/又はアルコキシシランからなるフィード液を少量ずつ添加してシリカ微粒子を成長させて、窒素吸着法による比表面積が  $100\text{m}^2/\text{g}\sim 400\text{m}^2/\text{g}$ 、平均二次粒子径が  $20\text{nm}\sim 300\text{nm}$ 、かつ細孔容積が  $0.5\text{ml/g}\sim 2.0\text{ml/g}$  のシリカ微粒子がコロイド状に分散したシリカ微粒子分散液を製造する方法。

(57) [Abstract]

[Problems to be Solved by the Invention]

particle size distribution being sharp , with drying and fine particle silica dispersion which can form coating where clarity is high is offered with porous.

[Means to Solve the Problems]

specific surface area being  $300\text{m}^2/\text{g}\sim 1000\text{m}^2/\text{g}$  with nitrogen adsorption method , to designate liquid which silica fine particle where pore volume is  $0.4\text{ml/g}\sim 2.0\text{ml/g}$  disperses to colloidal as the seed liquid, under existing of alkali, at a time trace adding the feed liquid which consists of active silicic acid aqueous solution and/or alkoxysilane vis-a-vis said seed liquid, silica fine particle growing, With nitrogen adsorption method specific surface area  $100\text{m}^2/\text{g}\sim 400\text{m}^2/\text{g}$ 、 average secondary particle diameter  $20\text{nm}\sim 300\text{nm}$ 、 and pore volume method. which produces silica fine particle dispersed liquid which silica fine particle of  $0.5\text{ml/g}\sim 2.0\text{ml/g}$  disperses to colloidal

## Claims

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

窒素吸着法による比表面積が  $300\text{m}^2/\text{g}\sim 1000\text{m}^2/\text{g}$  で、細孔容積が  $0.4\text{ml/g}\sim 2.0\text{ml/g}$  であるシリカ微粒子がコロイド状に分散した液をシード液とし、該シード液にアルカリを添加したのち、該シード液に対し活性ケイ酸水溶液及びアルコキシシランから選ばれる少なくとも一種類からなるフィード液を少量ずつ添加してシリカ微粒子を成長させることを特徴とする、窒素吸着法による比表面積が  $100\text{m}^2/\text{g}\sim 400\text{m}^2/\text{g}$ 、平均二次粒子径が  $20\text{nm}\sim 300\text{nm}$ 、かつ細孔容積が  $0.5\text{ml/g}\sim 2.0\text{ml/g}$  のシリカ微粒子がコロイド状に分散したシリカ微粒子分散液の製造方法。

## 【請求項 2】

窒素吸着法による比表面積が  $300\text{m}^2/\text{g}\sim 1000\text{m}^2/\text{g}$  で、細孔容積が  $0.4\text{ml/g}\sim 2.0\text{ml/g}$  であるシリカ微粒子がコロイド状に分散した液をシード液とし、該シード液に対し活性ケイ酸水溶液及びアルコキシシランから選ばれる少なくとも一種類からなるフィード液とアルカリの混合物を少量ずつ添加するか、もしくは該フィード液とアルカリを少量ずつ同時に添加してシリカ微粒子を成長させることを特徴とする、窒素吸着法による比表面積が  $100\text{m}^2/\text{g}\sim 400\text{m}^2/\text{g}$ 、平均二次粒子径が  $20\text{nm}\sim 300\text{nm}$ 、かつ細孔容積が  $0.5\text{ml/g}\sim 2.0\text{ml/g}$  のシリカ微粒子がコロイド状に分散したシリカ微粒子分散液の製造方法。

## 【請求項 3】

シード液が、熱水に活性ケイ酸水溶液を少量ずつ添加して製造されたものである請求項 1 又は請求項 2 記載のシリカ微粒子のコロイド状分散液の製造方法。

## 【請求項 4】

シード液が、活性ケイ酸水溶液を加熱して製造されたものである請求項 1 又は請求項 2 記載のシリカ微粒子のコロイド状分散液の製造方法。

## 【請求項 5】

シード液が、アルコキシシランを水に添加して加水分解することにより製造されたものである請求項 1 又は請求項 2 記載のシリカ微粒子のコロイド状分散液の製造方法。

## [Claim(s)]

## [Claim 1]

specific surface area being  $300\text{m}^2/\text{g}\sim 1000\text{m}^2/\text{g}$  with nitrogen adsorption method, it designates liquid which silica fine particle where pore volume is  $0.4\text{ml/g}\sim 2.0\text{ml/g}$  disperses to colloidal as seed liquid, after adding alkali to said seed liquid, at a time trace adding feed liquid which consists of at least one kind which is chosen from the active silicic acid aqueous solution and alkoxy silane vis-a-vis said seed liquid it grows it designates silica fine particle as feature, With nitrogen adsorption method specific surface area  $100\text{m}^2/\text{g}\sim 400\text{m}^2/\text{g}$ , average secondary particle diameter  $20\text{nm}\sim 300\text{nm}$ , and pore volume manufacturing method. of silica fine particle dispersed liquid which silica fine particle of  $0.5\text{ml/g}\sim 2.0\text{ml/g}$  disperses to colloidal

## [Claim 2]

specific surface area being  $300\text{m}^2/\text{g}\sim 1000\text{m}^2/\text{g}$  with nitrogen adsorption method, liquid which silica fine particle where pore volume is  $0.4\text{ml/g}\sim 2.0\text{ml/g}$  disperses to colloidal is designated as seed liquid, is blend of feed liquid and alkali which consist of at least one kind which is chosen from active silicic acid aqueous solution and alkoxy silane vis-a-vis the said seed liquid added at a time trace?, Or at a time trace adding said feed liquid and alkali simultaneously, silica fine particle it grows it makes feature, with nitrogen adsorption method specific surface area  $100\text{m}^2/\text{g}\sim 400\text{m}^2/\text{g}$ , average secondary particle diameter  $20\text{nm}\sim 300\text{nm}$ , and pore volume manufacturing method. of silica fine particle dispersed liquid which silica fine particle of  $0.5\text{ml/g}\sim 2.0\text{ml/g}$  disperses to colloidal

## [Claim 3]

seed liquid, at a time trace adding active silicic acid aqueous solution in hot water, the manufacturing method. of colloidal dispersion of silica fine particle which is stated in Claim 1 or Claim 2 which is something which is produced

## [Claim 4]

seed liquid, heating active silicic acid aqueous solution, manufacturing method. of colloidal dispersion of silica fine particle which is stated in Claim 1 or Claim 2 which is something which is produced

## [Claim 5]

seed liquid, adding alkoxy silane to water, manufacturing method. of colloidal dispersion of silica fine particle which is stated in Claim 1 or Claim 2 which is something which is produced by hydrolysis doing

## 【請求項 6】

シード液が、湿式法シリカ及び乾式法シリカのいずれか一方、もしくはこれらの混合物を機械的手段で粉碎して製造されたものである請求項 1 又は請求項 2 記載のシリカ微粒子のコロイド状分散液の製造方法。

## 【請求項 7】

アルカリがアンモニアである請求項 1 又は請求項 2 記載のシリカ微粒子のコロイド状分散液の製造方法。

## 【請求項 8】

窒素吸着法による比表面積が  $100\text{m}^2/\text{g}$ ~ $400\text{m}^2/\text{g}$ 、細孔容積が  $0.5\text{ml}/\text{g}$ ~ $2.0\text{ml}/\text{g}$  のシリカ微粒子がコロイド状に分散したシリカ微粒子分散液であって、動的光散乱法によるレーザー粒度計を用いて測定した重量換算粒径分布の主ピークが  $10\text{nm}$ ~ $70\text{nm}$  の範囲にあり、かつその標準偏差が  $10\text{nm}$  以下であり、主ピークの累積重量が主ピーク以外のピークを含む累積総重量の 80%以上であるシリカ微粒子分散液。

## 【請求項 9】

窒素吸着法による比表面積が  $100\text{m}^2/\text{g}$ ~ $400\text{m}^2/\text{g}$ 、細孔容積が  $0.5\text{ml}/\text{g}$ ~ $2.0\text{ml}/\text{g}$  のシリカ微粒子がコロイド状に分散したシリカ微粒子分散液であって、 $560\text{nm}$  の波長における吸光度が固形分濃度 1.0 重量%において 0.3 以下であり、かつ固形分濃度 10.0 重量%における吸光度が 0.3 以下であるシリカ微粒子分散液。

## 【請求項 10】

請求項 8 又は請求項 9 記載のシリカ微粒子分散液を含有する塗工液が塗工されたインクジェット記録用シート。

## 【請求項 11】

熱水に活性ケイ酸水溶液を滴下してシリカ微粒子凝集体分散液を生成させ、分散液が沈殿を生じる前、もしくはゲル化する前にアルカリを添加してシリカ微粒子凝集体を安定化し、次いで該安定状態を保ちながら活性ケイ酸水溶液を少量ずつ添加してシリカ微粒子を成長させることを特徴とする、多孔質シリカ微粒子分散液の製造方法。

## 【請求項 12】

活性ケイ酸水溶液を加熱してシリカ微粒子凝集体分散液を生成させ、分散液が沈殿を生じる前、もしくはゲル化する前にアルカリを添加して

## [Claim 6]

seed liquid, pulverizing any one, or these blend of wet method silica and the dry method silica with mechanical means, manufacturing method. of colloidal dispersion of silica fine particle which is stated in Claim 1 or Claim 2 which is something which is produced

## [Claim 7]

manufacturing method. of colloidal dispersion of silica fine particle which is stated in Claim 1 or Claim 2 where alkali is ammonia

## [Claim 8]

With nitrogen adsorption method specific surface area  $100\text{m}^2/\text{g}$ ~ $400\text{m}^2/\text{g}$ , pore volume in silica fine particle dispersed liquid which silica fine particle of  $0.5\text{ml}/\text{g}$ ~ $2.0\text{ml}/\text{g}$  disperses to colloidal, with dynamic light scattering method the main peak of weight conversion particle diameter distribution which was measured making use of laser grain size meter is a range of  $10\text{nm}$ ~ $70\text{nm}$ , at same time standard deviation being  $10\text{nm}$  or less, the silica fine particle dispersed liquid which is 80% or more of cumulative total weight to which integrated weight of main peak includes peak other than main peak.

## [Claim 9]

With nitrogen adsorption method specific surface area  $100\text{m}^2/\text{g}$ ~ $400\text{m}^2/\text{g}$ , pore volume in silica fine particle dispersed liquid which silica fine particle of  $0.5\text{ml}/\text{g}$ ~ $2.0\text{ml}/\text{g}$  disperses to colloidal, absorbance in wavelength of  $560\text{nm}$  in solid component concentration 1.0 weight% with 0.3 or less, silica fine particle dispersed liquid where absorbance at same time in solid component concentration 10.0 weight% is 0.3 or less.

## [Claim 10]

ink jet recording sheet. where paint which contains silica fine particle dispersed liquid which is stated in Claim 8 or Claim 9 was painted

## [Claim 11]

Dripping active silicic acid aqueous solution to hot water, forming silica fine particle agglomerate dispersion, before dispersion causes precipitation, or gelation before doing, adding alkali, while silica fine particle agglomerate being stabilized, maintaining said stable state next at a time trace adding active silicic acid aqueous solution, it grows it designates silica fine particle as feature, manufacturing method. of porous silica fine particle dispersed liquid

## [Claim 12]

Heating active silicic acid aqueous solution, forming silica fine particle agglomerate dispersion, before dispersion causes precipitation, or gelation before doing, adding alkali,

シリカ微粒子凝集体を安定化し、次いで該安定状態を保ちながら活性ケイ酸水溶液を少量ずつ添加してシリカ微粒子を成長させることを特徴とする、多孔質シリカ微粒子分散液の製造方法。

#### Specification

##### 【発明の詳細な説明】

【0001】

##### 【発明の属する技術分野】

本発明は、シリカ微粒子がコロイド状に分散した分散液及びその製造方法に関し、さらに詳しくは、シリカの一次粒子が凝集して形成された二次粒子がコロイド状に分散しており、乾燥すると多孔質でかつ透明度の高い塗膜を形成できるシリカ微粒子分散液の製造方法に関する。

【0002】

##### 【従来の技術】

シリカ微粒子分散液の製造方法に関しては、従来から粒子が安定に単分散したコロイダルシリカの製造方法が多く知られている。

例えば米国特許第 2577484 号明細書には、ケイ酸ソーダの希釈水溶液をカチオン交換樹脂で処理して酸性の活性ケイ酸水溶液を調製し、この活性ケイ酸水溶液の一部に対しアルカリを添加して安定化させて重合することにより、シリカのシード粒子が単分散した液(シード液)を作り、アルカリ条件を保持しながら活性ケイ酸水溶液の残部(フィード液)をこれに徐々に添加してケイ酸を重合させ、コロイダルシリカの単分散粒子を成長させる方法が開示されている。

【0003】

単分散コロイダルシリカを製造する場合、工業的に最も多く使用される製造方法は上記のようなイオン交換樹脂法である。

この方法により、安価な工業製品である水ガラスを始めとするアルカリ金属ケイ酸塩を原料として、粒径を自由にコントロールしながら、かつ粒径分布がシャープな単分散コロイダルシリカを製造することが可能となっている。

これらの方法で得られる単分散コロイダルシリカは、そのほとんどが真球状粒子であり、各一次粒子が凝集することなく単分散しているため、乾燥状態では粒子が密に充填され、粒子間の

while the silica fine particle agglomerate being stabilized, maintaining said stable state next at a time trace adding active silicic acid aqueous solution, it grows it designates silica fine particle as feature, manufacturing method. of porous silica fine particle dispersed liquid

##### [Description of the Invention]

[0001]

##### [Technological Field of Invention]

this invention regards dispersion and its manufacturing method which silica fine particle disperses to colloidal, when furthermore primary particle of silica cohering, secondary particle which was formed has dispersed details, to colloidal, dries and it regards manufacturing method of silica fine particle dispersed liquid which can form the coating where clarity is high with porous.

[0002]

##### [Prior Art]

In regard to manufacturing method of silica fine particle dispersed liquid, manufacturing method of the colloidal silica which particle monodisperse does from until recently in stability is mainly known.

By, treating dilute aqueous solution of sodium silicate with cation exchange resin, manufacturing active silicic acid aqueous solution of acidic in for example U.S. Patent 2577484 specification, adding alkali vis-a-vis portion of this active silicic acid aqueous solution, being stabilized, you polymerize, seed particle of silica monodisperse liquid (seed liquid) which is done making, While keeping alkali conditions, adding remainder (feed liquid) of active silicic acid aqueous solution to this gradually, polymerizing silicic acid, method which grows has been disclosed monodisperse particle of colloidal silica.

[0003]

When monodisperse colloidal silica is produced, manufacturing method which is most used for industrially as description above is ion exchange resin method.

While controlling particle diameter freely with this method, with alkali metal silicate which begins water glass which is a inexpensive industrial product as starting material, at same time particle diameter distribution produces sharp monodisperse colloidal silica has become possible.

As for monodisperse colloidal silica which is acquired with these method, because most with perfect sphere particle, without each primary particle cohering monodisperse it has done, with dry state particle is filled, structure where empty

空隙が非常に少ない構造をとる。

従って、これら単分散コロイダルシリカの細孔容積は一般的には 0.5ml/g 未満である。

【0004】

一方、細孔容積の大きい多孔質シリカとしては湿式法で製造される含水非晶質シリカがある。

これはケイ酸アルカリ溶液に鉱酸を混合し、ゲル化あるいは沈降させた後湿式粉碎して得られるものである。

例えば、特開昭 55—116613 号公報には、ケイ酸アルカリ水溶液に対して 2 段に分けて酸添加を行い、反応後の溶液をろ過して水和ケイ酸の湿潤ケーキを得、該湿潤ケーキにせん断力又は振動を与えてスラリーとした後、噴霧乾燥することによって細孔容積 0.5ml/g 以上の含水ケイ酸非晶質シリカを得る方法が開示されている。

このような湿式法で得られるシリカは、一次粒子が凝集して二次粒子を形成しており、一次粒子間あるいは二次粒子間の空隙により一般に 0.5ml/g 以上の高い細孔容積を保持している。

しかしその粒子径が 1~20  $\mu$ m であることから、光の散乱度が高く、その分散液は一般に白濁し、バインダーとの混合塗膜を作成した場合にも、その塗膜は不透明となる。

また粉碎法により微細化するため粒度分布が広く、水分散液は静置により沈殿を生じコロイドとしての性質を示さない。

【0005】

上記の含水非晶質シリカを機械的手段で湿式粉碎処理する方法は、コロイド状シリカ微粒子の分散液を得る方法として公知である。

例えば特開平 9-286165 号公報には、合成無定型シリカに機械的手段で強い力を加えることにより、3nm~40nm の一次粒子が凝集してなる 10nm~300nm の二次粒子よりなるコロイド状シリカ微粒子の製造方法が開示されている。

【0006】

この他、シリカの二次粒子が水に分散した分散液を得る方法として、乾式法により得られるシリカを水中で機械的に粉碎する方法も公知であ

gap between particle is very little is taken.

Therefore, pore volume of these monodisperse colloidal silica is under 0.5 ml/g generally.

【0004】

On one hand, there is a containing water amorphous silica which is produced with wet method as the porous silica where pore volume is large.

It is something where this mixes mineral acid to alkali silicate solution, wet milling after gelation or settling does and is acquired.

To for example Japan Unexamined Patent Publication Showa 55—116613 disclosure, dividing in 2 -stage vis-a-vis alkali silicate aqueoussolution, it does acid addition, filters solution after reacting and obtains wetting cake of hydration silicic acid, gives shear force or vibration to said wetting cake and after making slurry, spray drying it does, method which obtains water containing silicic acid amorphous silica of pore volume 0.5 ml/g or greater with is disclosed.

silica which is acquired with this kind of wet method, primary particle cohering, forms secondary particle, keeps pore volume whose 0.5 ml/g or greater are high generally with empty gap between primary particle or between secondary particle.

But from fact that particle diameter is 1 - 20;  $\mu$ m, degree of scattering of light is high, clouding does dispersion generally, when themixed coating of binder was drawn up, coating becomes opaque.

In addition in order narrowing to do with milling method particle size distribution is wide, aqueous dispersion causes precipitation due to standing and does not show the property as colloid.

【0005】

Above-mentioned containing water amorphous silica wet milling is treated method which is the public knowledge with mechanical means as method which obtains dispersion of the colloidal silica fine particle.

primary particle of 3 nm~40 nm cohering by adding power which is strong insynthetic amorphous silica with mechanical means, manufacturing method of colloidal silica fine particle which consists of secondary particle of 10 nm~300 nm which become is disclosed in the for example Japan Unexamined Patent Publication Hei 9-286165 disclosure.

【0006】

In addition, silica which is acquired as method which obtains dispersion which secondary particle of silica disperses to water, by the dry method also method which at underwater is

る。

例えば、特公昭 59-169922 号公報には、揮発性珪素化合物を火焰中で高温分解する方法により、分散性・透明性に優れた乾式法シリカを提供する方法が記載されている。

乾式法シリカは嵩高い粉体であり、その水分散液は湿式法シリカと比べると機械的に粉碎することが比較的容易である。

しかしながら、凝集した一次粒子間の結合が比較的弱いために、塗膜を作成する際に水の乾燥によりもたらされる、空隙間に働く強力な毛管力に対しては、凝集状態の破壊が起こり易く、塗膜にクラックが形成され易いなどの問題がある。

また、乾式法で一般に使用される揮発性珪素化合物、主に四塩化珪素は、水ガラスを始めとするアルカリ金属ケイ酸塩原料と比較して原料コストが高いという欠点を有していた。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、コロイド状のシリカ微粒子分散液及びその製造方法を提供することにある、該シリカ微粒子分散液は、シリカの一次粒子が凝集して形成された微細な二次粒子が水中にコロイド状に分散したものであって、粒度分布がシャープであり、乾燥によって多孔質でかつ透明度の高い塗膜を形成できるものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは鋭意検討を重ねた結果、以下のような方法で上記のようなシリカ微粒子分散液を製造できることを見出した。

すなわち、本発明は、特定の物性を有するシリカ微粒子がコロイド状に分散した液をシード液(種液)とし、このシード液に含まれるシリカ微粒子を成長させる方法により上記のようなシリカ微粒子分散液を得るものであり、以下の各発明を包含する。

【0009】

(1) 窒素吸着法による比表面積が  $300\text{m}^2/\text{g} \sim 1000\text{m}^2/\text{g}$  で、細孔容積が  $0.4\text{ml}/\text{g} \sim 2.0\text{ml}/\text{g}$ 、好ましくは  $0.5\text{ml}/\text{g} \sim 2.0\text{ml}/\text{g}$  で

pulverized in mechanical is public knowledge.

method which offers dry method silica which is superior in dispersibility \* transparency the volatility silicon compound high temperature is disassembled with method which in flame, is stated in for example Japan Examined Patent Publication Sho 59-169922 disclosure .

dry method silica with bulky powder , when you compare with wet method silica, pulverizes aqueous dispersion is relatively easy in mechanical.

But, when because connection between primary particle which coheres is weakrelatively, drawing up coating, destruction of agglomerated state is easy to happen vis-a-vis strong capillary force which is brought by drying water, works between empty gap, there is a or other problem which crack is easy to be formed by coating.

In addition, volatility silicon compound、 which is used generally with the dry method mainly silicon tetrachloride had had deficiency that raw material cost is high by comparison with alkali metal silicate starting material which begins water glass.

【0007】

[Problems to be Solved by the Invention]

As for objective of this invention, are silica fine particle dispersed liquid of the colloidal and times when its manufacturing method is offered, said silica fine particle dispersed liquid, primary particle of silica cohering, being something which the microscopic secondary particle which was formed disperses to colloidal in underwater, particle size distribution being sharp , with drying and is something which can form coating where clarity is high with porous.

【0008】

[Means to Solve the Problems]

As for these inventors as for result of repeating diligent investigation, like below as description above silica fine particle dispersed liquid can be produced discovered with method.

namely, this invention seed liquid (seed liquid ) with does liquid which silica fine particle which possesses specific property disperses to colloidal, as description above being something which obtains silica fine particle dispersed liquid the silica fine particle which is included in this seed liquid with method which grows, includes each invention below.

【0009】

specific surface area being  $300\text{m}^2/\text{g} \sim 1000\text{m}^2/\text{g}$  with (1) nitrogen adsorption method , it designates liquid which silica fine particle where pore volume is  $0.4\text{ml}/\text{g} \sim 2.0\text{ml}/\text{g}$ 、



あるシリカ微粒子がコロイド状に分散した液をシード液とし、該シード液にアルカリを添加したのち、該シード液に対し活性ケイ酸水溶液及びアルコキシシランから選ばれる少なくとも一種類からなるフィード液を少量ずつ添加してシリカ微粒子を成長させることを特徴とする、窒素吸着法による比表面積が  $100\text{m}^2/\text{g}$ ~ $400\text{m}^2/\text{g}$ 、好ましくは  $150\text{m}^2/\text{g}$ ~ $400\text{m}^2/\text{g}$ 、平均二次粒子径が  $20\text{nm}$ ~ $300\text{nm}$ 、且つ細孔容積が  $0.5\text{ml/g}$ ~ $2.0\text{ml/g}$  のシリカ微粒子がコロイド状に分散したシリカ微粒子分散液の製造方法。

【0010】

(2) 窒素吸着法による比表面積が  $300\text{m}^2/\text{g}$ ~ $1000\text{m}^2/\text{g}$  で、細孔容積が  $0.4\text{ml/g}$ ~ $2.0\text{ml/g}$ 、好ましくは  $0.5\text{ml/g}$ ~ $2.0\text{ml/g}$  であるシリカ微粒子がコロイド状に分散した液をシード液とし、該シード液に対し活性ケイ酸水溶液及びアルコキシシランから選ばれる少なくとも一種類からなるフィード液とアルカリの混合物を少量ずつ添加するか、もしくは該フィード液とアルカリを少量ずつ同時に添加してシリカ微粒子を成長させることを特徴とする、窒素吸着法による比表面積が  $100\text{m}^2/\text{g}$ ~ $400\text{m}^2/\text{g}$ 、好ましくは  $150\text{m}^2/\text{g}$ ~ $400\text{m}^2/\text{g}$ 、平均二次粒子径が  $20\text{nm}$ ~ $300\text{nm}$ 、且つ細孔容積が  $0.5\text{ml/g}$ ~ $2.0\text{ml/g}$  のシリカ微粒子がコロイド状に分散したシリカ微粒子分散液の製造方法。

【0011】

(3) シード液が熱水に活性ケイ酸水溶液を少量ずつ添加して製造されたものである(1)項又は(2)項に記載のシリカ微粒子のコロイド状分散液の製造方法。

(4) シード液が活性ケイ酸水溶液を加熱して製造されたものである(1)項又は(2)項に記載のシリカ微粒子のコロイド状分散液の製造方法。

(5) シード液がアルコキシシランを水に添加して加水分解することにより製造されたものである(1)項又は(2)項に記載のシリカ微粒子のコロイド状分散液製造方法。

【0012】

(6) シード液が湿式法シリカ、乾式法シリカのいずれか、もしくはこれらの混合物を機械的手段で粉碎して製造されたものである(1)項又は(2)項に記載のシリカ微粒子のコロイド状分散液製造方法。

(7) アルカリがアンモニアである(1)項又は(2)項に記載のシリカ微粒子のコロイド状分散液製

preferably  $0.5\text{ ml/g}$ ~ $2.0\text{ ml/g}$  disperses to colloidal as seed liquid, after adding alkali to said seed liquid, at a time trace adding feed liquid which consists of at least one kind which is chosen from the active silicic acid aqueous solution and alkoxysilane vis-a-vis said seed liquid it designates silica fine particle as feature, With nitrogen adsorption method specific surface area  $100\text{ m}^2/\text{g}$ ~ $400\text{ m}^2/\text{g}$ 、preferably  $150\text{ m}^2/\text{g}$ ~ $400\text{ m}^2/\text{g}$ 、average secondary particle diameter  $20\text{ nm}$ ~ $300\text{ nm}$ 、and pore volume manufacturing method。 of silica fine particle dispersed liquid which silica fine particle of  $0.5\text{ ml/g}$ ~ $2.0\text{ ml/g}$  disperses to colloidal

【0010】

specific surface area being  $300\text{ m}^2/\text{g}$ ~ $1000\text{ m}^2/\text{g}$  with (2) nitrogen adsorption method, liquid which silica fine particle where pore volume is  $0.4\text{ ml/g}$ ~ $2.0\text{ ml/g}$ 、preferably  $0.5\text{ ml/g}$ ~ $2.0\text{ ml/g}$  disperses to colloidal is designated as seed liquid, is blend of feed liquid and alkali which consist of at least one kind which is chosen from active silicic acid aqueous solution and alkoxysilane vis-a-vis the said seed liquid added at a time trace?, Or at a time trace adding said feed liquid and alkali simultaneously, silica fine particle it grows it makes feature, with nitrogen adsorption method specific surface area  $100\text{ m}^2/\text{g}$ ~ $400\text{ m}^2/\text{g}$ 、preferably  $150\text{ m}^2/\text{g}$ ~ $400\text{ m}^2/\text{g}$ 、average secondary particle diameter  $20\text{ nm}$ ~ $300\text{ nm}$ 、and pore volume manufacturing method。 of silica fine particle dispersed liquid which silica fine particle of  $0.5\text{ ml/g}$ ~ $2.0\text{ ml/g}$  disperses to colloidal

【0011】

(3) seed liquid at a time trace adding active silicic acid aqueous solution in hot water, the manufacturing method。 of colloidal dispersion of silica fine particle which is stated in Claim (1) or Claim (2) which is something which is produced

(4) seed liquid heating active silicic acid aqueous solution, manufacturing method。 of colloidal dispersion of silica fine particle which is stated in Claim (1) or Claim (2) which is something which is produced

(5) seed liquid adding alkoxysilane to water, colloidal dispersion manufacturing method。 of silica fine particle which is stated in Claim (1) or Claim (2) which is something which is produced by hydrolysis doing

【0012】

(6) seed liquid pulverizing any、 or these blend of wet method silica、 dry method silica with mechanical means, colloidal dispersion manufacturing method。 of silica fine particle which is stated in Claim (1) or Claim (2) which is something which is produced

colloidal dispersion manufacturing method。 of silica fine particle which is stated in Claim (1) or Claim (2) where(7)

造方法。

【0013】

(8) 窒素吸着法による比表面積が  $100\text{m}^2/\text{g}$ ~ $400\text{m}^2/\text{g}$ 、好ましくは  $150\text{m}^2/\text{g}$ ~ $400\text{m}^2/\text{g}$ 、細孔容積が  $0.5\text{ml}/\text{g}$ ~ $2.0\text{ml}/\text{g}$  のシリカ微粒子がコロイド状に分散したシリカ微粒子分散液であって、動的光散乱法によるレーザー粒度計を用いて測定した重量換算粒径分布の主ピークが  $10\text{nm}$ ~ $70\text{nm}$  の範囲にあり、かつその標準偏差が  $10\text{nm}$  以下であり、主ピークの累積重量が主ピーク以外のピークを含む累積総重量の 80%以上であるシリカ微粒子分散液。

【0014】

(9) 窒素吸着法による比表面積が  $100\text{m}^2/\text{g}$ ~ $400\text{m}^2/\text{g}$ 、好ましくは  $150\text{m}^2/\text{g}$ ~ $400\text{m}^2/\text{g}$ 、細孔容積が  $0.5\text{ml}/\text{g}$ ~ $2.0\text{ml}/\text{g}$  のシリカ微粒子がコロイド状に分散したシリカ微粒子分散液であって、 $560\text{nm}$  の波長における吸光度が固形分濃度 1.0 重量%において 0.3 以下であり、かつ固形分濃度 10.0 重量%における吸光度が 0.3 以下であるシリカ微粒子分散液。

【0015】

(10) 上記(8)項又は(9)項に記載のシリカ微粒子分散液を含有する塗工液が塗工されたインクジェット記録用シート。

(11) 熱水に活性ケイ酸水溶液を滴下してシリカ微粒子凝集体分散液を生成させ、分散液が沈殿を生じる前、もしくはゲル化する前にアルカリを添加してシリカ微粒子凝集体を安定化し、次いで該安定状態を保ちながら活性ケイ酸水溶液を少量ずつ添加してシリカ微粒子を成長させることを特徴とする、多孔質シリカ微粒子分散液の製造方法。

(12) 活性ケイ酸水溶液を加熱してシリカ微粒子凝集体分散液を生成させ、分散液が沈殿を生じる前、もしくはゲル化する前にアルカリを添加してシリカ微粒子凝集体を安定化し、次いで該安定状態を保ちながら活性ケイ酸水溶液を少量ずつ添加してシリカ微粒子を成長させることを特徴とする、多孔質シリカ微粒子分散液の製造方法。

【0016】

【発明の実施の形態】

本発明の平均二次粒子径の測定には動的光散乱法の原理を利用したレーザー粒度計を用いた。

alkali is ammonia

【0013】

With (8) nitrogen adsorption method specific surface area  $100\text{m}^2/\text{g}$ ~ $400\text{m}^2/\text{g}$ 、preferably  $150\text{m}^2/\text{g}$ ~ $400\text{m}^2/\text{g}$ 、pore volume in silica fine particle dispersed liquid which silica fine particle of  $0.5\text{ml}/\text{g}$ ~ $2.0\text{ml}/\text{g}$  disperses to colloidal, with dynamic light scattering method main peak of weight conversion particle diameter distribution which was measured making use of laser grain size meter to be a range of  $10\text{nm}$ ~ $70\text{nm}$ , at same time standard deviation being  $10\text{nm}$  or less, silica fine particle dispersed liquid which is 80% or more of cumulative total weight to which integrated weight of main peak includes peak other than the main peak.

【0014】

With (9) nitrogen adsorption method specific surface area  $100\text{m}^2/\text{g}$ ~ $400\text{m}^2/\text{g}$ 、preferably  $150\text{m}^2/\text{g}$ ~ $400\text{m}^2/\text{g}$ 、pore volume in silica fine particle dispersed liquid which silica fine particle of  $0.5\text{ml}/\text{g}$ ~ $2.0\text{ml}/\text{g}$  disperses to colloidal, absorbance in the wavelength of  $560\text{nm}$  in solid component concentration 1.0 weight% with 0.3 or less, silica fine particle dispersed liquid where absorbance at same time in solid component concentration 10.0 weight% is 0.3 or less.

【0015】

(10) above-mentioned Claim (8) or ink jet recording sheet, where paint which contains silica fine particle dispersed liquid which is stated in (9) section was painted

Dripping active silicic acid aqueous solution to (11) hot water, forming silica fine particle agglomerate dispersion, before the dispersion causes precipitation, or gelation before doing, adding the alkali, while silica fine particle agglomerate being stabilized, maintaining said stable state next at a time trace adding active silicic acid aqueous solution, it grows it designates the silica fine particle as feature, manufacturing method. of porous silica fine particle dispersed liquid

Heating (12) active silicic acid aqueous solution, forming silica fine particle agglomerate dispersion, before dispersion causes precipitation, or gelation before doing, adding alkali, while the silica fine particle agglomerate being stabilized, maintaining said stable state next at a time trace adding active silicic acid aqueous solution, it grows it designates silica fine particle as feature, manufacturing method. of porous silica fine particle dispersed liquid

【0016】

[Embodiment of the Invention]

laser grain size meter which utilizes principle of dynamic light scattering method was used to measurement of average secondary particle diameter of this invention.

懸濁溶液や溶液中に分散している微粒子はブラウン運動をしている。

その動きは大きな粒子では遅く、小さな粒子では速くなる。

この溶液中にレーザー光(He-Ne レーザー)を照射するとレーリー散乱により光が散乱し、ドップラーシフトをする。

この振動数のシフトを光子検出法を用いて観測し、解析することにより粒子径、粒径分布を得ることができる。

本発明では合成して得られた微粒子を水中で十分に希釈した状態で粒子径を測定した。

本発明の一次粒子径は少なくとも 5nm 程度の大きさを持っているため、平均二次粒子径が上記範囲よりも小さい値をとることはない。

#### 【0017】

また、比表面積及び細孔容積の測定には窒素吸着法を用いた。

比表面積が小さいことは一次粒子径が大きいことを意味し、比表面積が大きいことは一次粒子径が小さいことを意味する。

球状シリカ粒子が単分散コロイド状シリカである場合、粒子の直径は、 $D_{(nm)} = 2.720 \times 10^3 / \text{比表面積} (m^2/g)$  で計算できるが、本発明のシリカ微粒子は一次粒子が化学結合して二次粒子を形成しているため、一次粒子の直径を正確に求めることは困難である。

このため本発明では一次粒子の平均粒子径の尺度として比表面積を採用した。

#### 【0018】

本発明で製造されるシリカ微粒子を透過型電子顕微鏡[(株)日立製作所製、商標:H-300 形日立電子顕微鏡]で観察したところ、直径 5nm~30nm の球状一次粒子が凝集した構造をしていた。

比表面積が上記範囲よりも小さい場合には、一次粒子が大きくなるため光散乱が強くなり、分散液及び乾燥塗膜の透明性が低下する。

一方、比表面積が上記範囲よりも大きい場合には、一次粒子が小さすぎてゲル化を起こしやすくなり、作業性を損ねることになる。

fine particle which is been dispersed in suspended solution and solution has done Brownian motion.

Movement with large particle becomes slow, with small particle quick.

When laser light (He-Ne laser) is irradiated in this solution, light scattering does with Rayleigh scattering, does Doppler shift.

shift of this vibration frequency can be observed making use of photon detection method, the particle diameter, particle diameter distribution can be acquired by analyzing.

With this invention synthesizing, fine particle which it acquires it measured particle diameter with state which at underwater is diluted in fully.

As for primary particle diameter of this invention because it has size of 5 nm extent at least, average secondary particle diameter there are not times when small value is taken in comparison with above-mentioned range.

#### [0017]

In addition, nitrogen adsorption method was used to measurement of specific surface area and the pore volume.

primary particle diameter it is large for specific surface area to be small, it means, the specific surface area being large means fact that primary particle diameter is small.

When spherical silica particle is monodisperse colloidal silica,  $D_{(nm)} = 2.720 \times 10^3 / \text{specific surface area}$  it can calculate the diameter of particle, with  $(m^2/g)$ , but as for silica fine particle of this invention the primary particle doing, chemical bond because secondary particle is formed, as for seeking the diameter of primary particle accurately it is difficult.

Because of this with this invention specific surface area was adopted as measure of average particle diameter of primary particle.

#### [0018]

When silica fine particle which is produced with this invention is observed with the transmission electron microscope {Hitachi, Ltd. make and trademark: H-300 shape Hitachi electron microscope}, structure where spherical shape primary particle of diameter 5 nm~30 nm coheres was done.

When specific surface area it is small in comparison with above-mentioned range, because primary particle becomes large, light scattering becomes strong, transparency of dispersion and dry paint film decreases.

On one hand, when specific surface area it is large in comparison with above-mentioned range, primary particle being too small, gelation becomes easy, to happen means to

くなり、作業性を損ねることになる。

また、バインダーと混合して乾燥塗膜を作成する場合にひび割れが起こり易くなり、良好な塗膜が得られにくい。

100m<sup>2</sup>/g~400m<sup>2</sup>/g、好ましくは 150m<sup>2</sup>/g~400m<sup>2</sup>/g に比表面積を制御することで、透明性が高く、作業性に優れたシリカ微粒子分散液を得ることができる。

#### 【0019】

本発明ではシード液としてシード粒子凝集体の分散液、より詳しくは窒素吸着法による比表面積が 300m<sup>2</sup>/g~1000m<sup>2</sup>/g で、細孔容積が 0.4ml/g~2.0ml/g、好ましくは 0.5ml/g~2.0ml/g である多孔質なシリカ微粒子がコロイド状に分散した液をシード液として使用する。

シード粒子凝集体の平均二次粒子径は特に限定されないが、好ましくは 5nm~2000nm であり、さらに好ましくは 10nm~600nm である。

シード粒子の平均二次粒子径が 300nm 以上であっても、成長工程で添加されるアルカリや攪拌による機械的力によって二次粒子径が小さくなることがあり、必ずしもシード粒子凝集体の平均二次粒子径を 300nm 以下にする必要はない。

シード粒子凝集体の濃度は、シリカ換算濃度が 0.05~10.0 重量%であることが望ましい。

シード粒子凝集体のシリカ換算濃度が 0.05 重量%未満であると、後のシード粒子凝集体を成長させる過程で新たなシード粒子が発生することがあり、得られる粒子の粒径分布がブロードになるため好ましくない。

一方、シード粒子凝集体のシリカ換算濃度が 10 重量%を超えると粒子の過度の凝集が進むことがあり、場合によってはゲル化に至る。

#### 【0020】

該シード液中のシード粒子凝集体同士のさらなる凝集を防止するために、必要量のアルカリ添加を行う。

このアルカリは、シード液に対して添加していく活性ケイ酸の縮合触媒、あるいはアルコキシシランの加水分解触媒としても作用する。

使用するアルカリとしては特に限定されないが、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウムなどのアルカリ金属元素の水酸化物、アル

impair workability.

In addition, mixing with binder, when it draws up dry paint film, the crack is likely to happen, satisfactory coating is difficult to beacquired.

silica fine particle dispersed liquid where by fact that specific surface area iscontrolled in 100 m<sup>2</sup>/g~400m<sup>2</sup>/g、preferably 150m<sup>2</sup>/g~400m<sup>2</sup>/g, transparency is high, is superior in workability can be acquired.

#### 【0019】

dispersion、 of seed particle agglomeration body furthermore, details specific surface area being 300 m<sup>2</sup>/g~1000m<sup>2</sup>/g with nitrogen adsorption method , use liquid which porous silica fine particle where pore volume is0.4 ml/g~2.0 ml/g、preferably 0.5 ml/g~2.0 ml/g disperses to colloidal with this invention as seed liquid as the seed liquid.

average secondary particle diameter of seed particle agglomeration body especially is not limited. With preferably 5 nm~2000 nm , furthermore it is a preferably 10 nm~600 nm.

average secondary particle diameter of seed particle being 300 nm or greater , with alkali and theagitation which are added with growth step secondary particle diameter becomessmall by mechanical power, is , is not necessary always to designate average secondary particle diameter of seed particle agglomeration body as 300 nm or less.

concentration of seed particle agglomeration body is 0.05 - 10.0 weight% at calculation as silica density, itis desirable .

When calculation as silica density of seed particle agglomeration body is under 0.05 weight%, because the particle diameter distribution of particle where new seed particle generates seed particle agglomeration body after with process which grows to be, is acquired becomes broad itis not desirable.

On one hand, when calculation as silica density of seed particle agglomeration body exceeds 10 weight%,excessive cohesion of particle advances, is , when depending, reaches to gelation.

#### 【0020】

In order to prevent further cohesion of seed particle agglomeration body in the said seed liquid, alkali addition of necessary amount is done.

This alkali operates as condensation catalyst、 of active silicic acid which is added vis-a-vis seed liquid or hydrolysis catalyst of alkoxyasilane.

As alkali which you use especially it is not limited. hydroxide、 alkaline earth metal hydroxide、 alkali metal silicate、 ammonia、 quaternary ammonium hydroxide、

カリ土類金属水酸化物、アルカリ金属ケイ酸塩、アンモニア、第 4 級アンモニウムハイドロオキサイド、アミン類などの窒素化合物を挙げることができ、これらのアルカリを単独で、又は混合して用いる。

この中でも溶液の pH のコントロールが容易であり、乾燥塗膜を作成する際に容易に揮散させることが可能なアンモニアがより好ましい。

さらに、アンモニアを使用すると、シリカとバインダーの乾燥塗膜を作成した場合に塗膜の透明度が良好である。

#### 【0021】

アルカリの添加量については特に限定されないが、溶液の pH を 6.5 以上、より好ましくは pH8 以上にするために必要なアルカリ量、より詳しくはシード粒子凝集体におけるシリカ成分( $\text{SiO}_2$ ) 1 モルに対して  $1 \times 10^{-3}$ ~1.0 モル、より好ましくは、0.01~0.1 モルのアルカリ量とすることが望ましい。

また、アルカリ量を増加させるに従い、すなわち溶液の pH が増加するに従い、シリカのシード粒子の表面帯電量が増加して粒子間の反発力が増大するためか、シード粒子の凝集状態の分散が進み、同一条件で成長させた場合に平均二次粒子径が減少する傾向にある。

#### 【0022】

アルカリの添加方法は、成長工程前のシード液に対して一時に添加する方法、あるいは成長工程時においてシード液に対して添加していく活性ケイ酸水溶液やアルコキシシランと共に少量ずつ添加する方法、又は活性ケイ酸水溶液やアルコキシシランに混合して少量ずつ添加する方法を取ることができる。

活性ケイ酸水溶液にアルカリを混合してシード液に添加する場合には、活性ケイ酸水溶液の pH が 7 以上となるアルカリ量を混合することが望ましい。

活性ケイ酸水溶液の pH が 7 未満となる場合、活性ケイ酸水溶液が短時間のうちにゲル化することがある。

#### 【0023】

シード液の成長工程では、シード液を 60 deg C 以上、より好ましくは 80~100 deg C に加温することが望ましい。

加温されたシード液に対して、粒子を成長させるために活性ケイ酸水溶液及びアルコキシシラ

amines or other nitrogen compound of sodium hydroxide, potassium hydroxide, lithium hydroxide or other alkali metal element is listed, it is possible, with alone, or mixes these alkali and uses.

Even among these control of pH of solution being easy, when drawing up dry paint film, volatilization it does easily, possible ammonia is more desirable.

Furthermore, when ammonia is used, when dry paint film of silica and binder was drawn up, clarity of coating is satisfactory.

#### 【0021】

Concerning addition quantity of alkali especially it is not limited. alkali amount, which is necessary in order to designate pH of the solution as 6.5 or greater, more preferably pH 8 or more furthermore as for details it makes alkali amount of  $1 \times 10^{-3}$ ~1.0 mole, more preferably, 0.01~0.1 mole, silica component in seed particle agglomeration body ( $\text{SiO}_2$ ) vis-a-vis 1 mole it is desirable.

In addition, alkali amount it increases as, namely as pH of the solution increases, surface amount of charging of seed particle of silica increasing, the repulsive force between particle increases because, when dispersion of the agglomerated state of seed particle advanced, grew with identical condition there is a tendency which average secondary particle diameter decreases.

#### 【0022】

As for addition method of alkali, method of adding at one time vis-a-vis seed liquid before growth step. Or in time of growth step with active silicic acid aqueous solution and alkoxysilane which are added vis-a-vis seed liquid at a time trace method of adding. Or mixing to active silicic acid aqueous solution and alkoxysilane, at a time trace you take the method which it adds, it is possible.

Mixing alkali to active silicic acid aqueous solution, when it adds to seed liquid, it mixes the alkali amount where pH of active silicic acid aqueous solution becomes 7 or greater it is desirable.

When pH of active silicic acid aqueous solution is under 7, active silicic acid aqueous solution gelation does among short time, is.

#### 【0023】

With growth step of seed liquid, seed liquid is heated to 60 deg C or greater, more preferably 80~100 deg C is desirable.

particle feed liquid which consists of at least one kind which in order to grow is chosen from active silicic acid aqueous

ンから選ばれる少なくとも一種類からなるフィード液を少量ずつ添加する。

この成長工程において、シード粒子のそれぞれが凝集した状態で互いに成長する結果、一次粒子間を化学的に結合することとなり、乾式法では得ることのできない非常に強固な一次粒子の凝集状態を形成することができる。

フィード液の添加方法に特に制限はないが、一定速度で連続添加を行うことが好ましい。

#### 【0024】

本発明で用いられる活性ケイ酸水溶液は、例えばアルカリ金属ケイ酸塩水溶液を水素型陽イオン交換樹脂でイオン交換処理して得られる pH4 以下のケイ酸水溶液をさす。

活性ケイ酸水溶液としては  $\text{SiO}_2$  濃度として 1~6 重量%が好ましく、より好ましくは 2~5 重量%でかつ pH2~4 である活性ケイ酸水溶液が望ましい。

アルカリ金属ケイ酸塩としては、市販工業製品として入手できるものでよく、より好ましくは  $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$  (但し、M はアルカリ金属原子を表す。)モル比として 2~4 程度のナトリウム水ガラスを用いるのが好ましい。

#### 【0025】

その水溶液の  $\text{SiO}_2$  濃度としては 1~6 重量%が望ましい。

$\text{SiO}_2$  濃度が 6 重量%を越える場合、イオン交換樹脂カラム塔内での溶液の増粘が著しくなり処理し難くなる。

一方  $\text{SiO}_2$  濃度が 1 重量%未満の場合、反応液中の水分量が増大し、生産効率が低下する。

また、フィード液の添加中は、溶液の pH 低下によるシリカ微粒子の凝集・沈殿を防止するために、必要量のアルカリを随時添加してもよい。

#### 【0026】

アルコキシシランとしては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、テトラ-n-ブトキシシラン、テトラ-sec-ブトキシシラン、テトラ-tert-ブトキシシランなどを用いることができ、これらのアルコキシシランが縮合したオリゴマーでもよく、これらのアルコキシシランを単独で、又は混合して使用する。

solution and alkoxysilane at a time trace is added vis-a-vis seed liquid which is heated.

In this growth step, it comes to point of with connecting between result and primary particle which grow mutually with state where each one of seed particle coheres to chemical, with dry method it can form the agglomerated state of strong primary particle very cannot obtain.

There is not especially restriction in addition method of feed liquid. continuous addition is done with constant rate, it is desirable.

#### [0024]

active silicic acid aqueous solution which is used with this invention, ion exchange treatment doing for example alkali metal silicate aqueous solution with hydrogen type cationic ion exchange resin, points to silicic acid aqueous solution of pH 4 or less which is acquired.

As active silicic acid aqueous solution 1 - 6 weight% are desirable as  $\text{SiO}_2$  concentration, and active silicic acid aqueous solution which is a pH 2~4 is desirable with more preferably 2~5 weight%.

As alkali metal silicate, it is possible to be something which it can procure as marketing industrial product, it is desirable to use sodium water glass of 2 - 4 extent, as more preferably  $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$  (However, M displays alkali metal atom.) mole ratio.

#### [0025]

1 - 6 weight% are desirable as  $\text{SiO}_2$  concentration of aqueous solution.

When  $\text{SiO}_2$  concentration exceeds 6 weight%, increased viscosity of solution inside the ion-exchange resin column column becomes considerable and becomes difficult to treat.

On one hand, when  $\text{SiO}_2$  concentration is under 1 weight%, water content in reaction mixture increases, productivity decreases.

In addition, inside of adding feed liquid, in order to prevent the cohesion & precipitation of silica fine particle with pH decrease of solution, may add alkali of necessary amount on occasion.

#### [0026]

As alkoxysilane, be able to use tetramethoxy silane, tetraethoxysilane, tetrapropoxy silane, tetra-n-butoxy silane, tetra-s-butoxy silane and tetra-t-butoxy silane etc, it is good even with oligomer which these alkoxysilane condense, with alone, or mixing these alkoxysilane, it uses.

これらのアルコキシシランの中ではテトラエトキシシランが安価であり好ましい。

アルコキシシランはそのまま用いても良く、溶媒で希釈して添加してもかまわない。

さらに、水で部分的に加水分解してから使用しても良い。

【0027】

活性ケイ酸水溶液及びアルコキシシランから選ばれる少なくとも一種類からなるフィード液の加温されたシード液への添加速度は、新たなシード粒子を生成させる余剰の活性ケイ酸又はアルコキシシランがシード液中に存在しないように、シード液中のシード粒子凝集体に含まれる  $\text{SiO}_2$  1 モル当たり  $\text{SiO}_2$  に換算して好ましくは 0.001~0.1 モル/分、より好ましくは 0.001~0.05 モル/分の速度で滴下する。

この範囲を越える速度で滴下すると、新たな単分散したシード粒子が生成して、粒径分布をブロードにする他、細孔容積を低下させる。

【0028】

また、フィード液の添加量は、使用するシード液中のシード粒子凝集体の比表面積(一次粒子径)に依存し、所望の比表面積まで一次粒径を成長させるために必要な  $\text{SiO}_2$  相当分を活性ケイ酸水溶液又はアルコキシシランを用いて添加する。

添加する活性ケイ酸水溶液及びアルコキシシランは、シード液への添加前に縮合が進行しないように、60 deg C 以下、好ましくは 40 deg C 以下の温度で添加することが望ましい。

【0029】

フィード液の添加終了後は、そのまま冷却しても十分安定であるが、ケイ酸の縮合を完結させるためにも好ましくは 1~24 時間、70 deg C 以上の温度で更に加熱処理したほうがよりシリカ微粒子の粒径分布が狭くなる。

このようにして得られたシリカ微粒子分散液は、余剰の水分を除去してシリカ微粒子の濃縮を行なうことが好ましく、エバポレーターや限外ろ過膜などを使用することができる。

【0030】

また得られた微粒子の表面をシランカップリング剤を用いて修飾しても良いし、ポリマー、金属酸

In these alkoxysilane tetraethoxysilane being inexpensive , it is desirable.

It is good using alkoxysilane that way, diluting with solvent, adding, it is not concerned.

Furthermore, after partially hydrolysis doing with water, it is good using.

[0027]

In order for excess active silicic acid or alkoxysilane which forms new seed particle not to exist in seed liquid, converting to  $\text{SiO}_2$  per mole  $\text{SiO}_2$  which is included in seed particle agglomeration body in seed liquid, it drips addition rate to seed liquid where feed liquid which consists of at least one kind being chosen from active silicic acid aqueous solution and alkoxysilane is heated, with velocity of preferably 0.001~0.1 mole per minute, more preferably 0.001~0.05 mole per minute.

When it drips with velocity which exceeds this range, seed particle which new monodisperse is done forming, besides particle diameter distribution is designated as the broad, pore volume it decreases.

[0028]

In addition, addition quantity of feed liquid depends on specific surface area (primary particle diameter) of the seed particle agglomeration body in seed liquid which is used, primary particle diameter adds  $\text{SiO}_2$  corresponding fraction which is necessary in order to grow to desired specific surface area making use of active silicic acid aqueous solution or alkoxysilane.

In order for condensation not to advance before adding to seed liquid, adds active silicic acid aqueous solution and alkoxysilane which it adds, with temperature of 60 deg C or less and below preferably 40 deg C is desirable.

[0029]

After addition end of feed liquid, cooling that way, it is a fully stability, but condensation of silicic acid even in order to complete furthermore one which heat treatment is done compared to particle diameter distribution of silica fine particle becomes narrow with temperature of preferably 1~24 hours, 70 deg C or greater.

silica fine particle dispersed liquid which it acquires in this way, removing the excess moisture, concentrates silica fine particle, it is desirable, can use the evaporator and ultrafiltration membrane etc.

[0030]

In addition it is good decorating surface of fine particle which is acquired making use of silane coupling agent also it is

化物、金属水酸化物、カチオン化剤、界面活性剤、アミンなどの各種化合物を用いてシリカ表面を修飾し、様々な機能性を与えることも可能である。

【0031】

一方、上記の方法でシリカ微粒子分散液を製造する際に使用するシード液、すなわちシード粒子凝集体の分散液は以下のような方法で製造することができる。

シード液を製造する第 1 の方法は、加熱した水に対して上記の活性ケイ酸水溶液を少量ずつ滴下する方法である。

活性ケイ酸が添加される水の加熱温度は 50 deg C 以上が好ましく、より好ましくは 70 deg C 以上である。

温度が低いとケイ酸の縮合速度が遅く、シード液の製造効率を低下させる。

また、水の pH は 8 以下、より好ましくは 7 以下であることが望ましい。

pH が 8 を越える場合、ケイ酸の縮合によって生じるシード粒子の凝集が十分には進行せず、シード液として使用した場合に十分な細孔容積をもったシリカ微粒子が得られない。

また添加される活性ケイ酸が新たなシード粒子を生成することなく既存のシード粒子の成長に供される頻度が高まり、シード液を製造する効率が低下する。

【0032】

また、シード粒子の凝集の進行は溶液中の  $\text{SiO}_2$  固形分濃度、及び加熱時間に大きく依存する。

すなわち、熱水中に添加される活性ケイ酸量が増加し、シリカの等電点(約 pH2.2)に向けて溶液の pH が減少していくに従って、また活性ケイ酸水溶液の添加開始時間からの加熱時間が長くなるに従い、シード粒子の凝集が進行する。

従って、活性ケイ酸水溶液と水の仕込比や活性ケイ酸水溶液の熱水への添加速度は、これらの傾向を踏まえた上で最適値に設定される。

また、シード粒子の凝集が進行するほどシード液として使用したときに同一条件で成長させた場合、平均二次粒子径が大粒径となり、細孔容積が増大する傾向にある。

possible to decorate the silica surface and, making use of polymer, metal oxide, metal hydroxide, cation forming agent, boundary surfactant, amine or other various compound, to give various functionality.

【0031】

On one hand, when producing silica fine particle dispersed liquid with the above-mentioned method, like below it can produce dispersion of the seed liquid, namely seed particle agglomeration body which is used with method.

first method which produces seed liquid is method which at a time the trace drips above-mentioned active silicic acid aqueous solution vis-a-vis water which is heated.

heating temperature of water where active silicic acid is added 50 deg C or greater is desirable, it is more preferably 70 deg C or greater.

When temperature is low, condensation velocity of silicic acid is slow, production efficiency of seed liquid decreases.

In addition, pH of water is 8 or fewer, more preferably 7 or less, it is desirable.

When pH exceeds 8, cohesion of seed particle which it occurs with condensation of silicic acid does not advance to fully, when you use as seed liquid silica fine particle which had sufficient pore volume is not acquired.

In addition frequency which is offered to growth of existing seed particle without active silicic acid which is added forming new seed particle increases, the efficiency which produces seed liquid decreases.

【0032】

In addition, advance of cohesion of seed particle depends on  $\text{SiO}_2$  solid component concentration, and heating time in solution largely.

active silicic acid quantity which is added in namely, hot water increases, as pH of solution decreases following destined for isoelectric point (Approximately pH 2.2) of the silica, in addition heating time from starting addition time of active silicic acid aqueous solution becomes long, cohesion of seed particle advances.

Therefore, added proportion of active silicic acid aqueous solution and water and addition rate to the hot water of active silicic acid aqueous solution after standing on these tendency, are set to the optimum value.

In addition, when using, as extent seed liquid which cohesion of the seed particle advances when it grew with identical condition, average secondary particle diameter becomes the large particle diameter, there is a tendency which pore volume increases.



しかしシード粒子の凝集が過度に進行した場合は溶液のゲル化、シード粒子凝集体の沈殿を招き、アルカリを添加してもコロイドとして安定化させることができず、シード液として不適となる。

## 【0033】

シード液を製造する第2の方法は、上記の活性ケイ酸水溶液を加熱する方法である。

活性ケイ酸水溶液としては  $\text{SiO}_2$  濃度として 1~6 重量%が好ましく、より好ましくは 2~5 重量%かつ pH2~4 である活性ケイ酸水溶液が望ましい。

活性ケイ酸水溶液の加熱温度は 40 deg C 以上が望ましい。

40 deg C 未満ではケイ酸の縮合速度が遅く、シード液の製造効率を低下させる。

## 【0034】

また、シード粒子の凝集の進行は活性ケイ酸水溶液中の  $\text{SiO}_2$  換算濃度及び加熱時間に大きく依存する。

すなわち、活性ケイ酸水溶液の濃度が高く、加熱時間が長くなるほど、シード粒子の凝集が速く進行する。

シード粒子の凝集が進行するほどシード液として使用したときに、同一条件で成長させた場合、平均二次粒子径が大粒径となり、細孔容積が増大する傾向にある。

しかしシード粒子の凝集が過度に進行した場合は溶液のゲル化を招き、アルカリを添加してもコロイドとして安定化させることができず、シード液として不適となる。

## 【0035】

上記のシード液を製造する第1の方法又は第2の方法では、シード粒子の凝集の進行が反応時間に対し直線的ではなく、指数級数的に進行する傾向があり、短時間のうちにシード粒子の凝集が過度に進行し、溶液のゲル化又は沈殿を生じることがある。

この現象はシード液の製造時にゲル化防止剤を添加しておくことで軽減できる。

ゲル化防止剤として水溶性有機溶媒が知られているが、アルコールが最も使いやすく好ましい。

アルコールの種類としては水溶性が高ければ使用でき、メタノール、エタノール、イソプロピル

But when cohesion of seed particle advanced excessively, it causes the precipitation of gelation, seed particle agglomeration body of solution, adds alkali and it is stabilized as colloid it not to be possible, it becomes unsuitable as seed liquid.

## 【0033】

second method which produces seed liquid is method which heats the above-mentioned active silicic acid aqueous solution.

As active silicic acid aqueous solution 1 - 6 weight% are desirable as  $\text{SiO}_2$  concentration, active silicic acid aqueous solution which is a more preferably 2~5 weight% and a pH 2~4 is desirable.

heating temperature of active silicic acid aqueous solution 40 deg C or greater is desirable.

Under 40 deg C condensation velocity of silicic acid is slow, production efficiency of seed liquid decreases.

## 【0034】

In addition, advance of cohesion of seed particle depends on  $\text{SiO}_2$  converted concentration and heating time in active silicic acid aqueous solution largely.

concentration of namely, active silicic acid aqueous solution is high, cohesion of extent and seed particle where heating time becomes long advances quickly.

When using, as extent seed liquid which cohesion of seed particle advances when it grew with identical condition, average secondary particle diameter becomes large particle diameter, there is a tendency which pore volume increases.

But when cohesion of seed particle advanced excessively, it causes the gelation of solution, adds alkali and it is stabilized as colloid it not to be possible, it becomes unsuitable as seed liquid.

## 【0035】

With first method or second method which produces above-mentioned seed liquid, advance of cohesion of seed particle it is not a linear vis-a-vis the reaction time, there is a tendency which exponent series is advanced, cohesion of seed particle advances excessively into short time, gelation or precipitation of solution is caused, is.

You can lighten this phenomena by fact that gelation prevention medicine is added when producing seed liquid.

water soluble organic solvent is known as gelation prevention medicine, but alcohol most to use is desirable easily.

If water solubility is high as types of alcohol be able to use, it can illustrate methanol, ethanol, isopropyl alcohol, n-

アルコール、n-プロピルアルコール、n-ブタノール、イソブタノール、tert-ブタノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリンなどが例示できるが、低沸点であってシリカ微粒子分散液からの除去が容易であり、かつ低価格であるメタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、n-プロピルアルコールが好ましい。

## 【0036】

アルコールの添加方法としては上記のシード液を製造する第1の方法では、熱水中に予め加えておいても良いし、シード液の成長工程に移行する前に添加しても良いが、細孔容積の大きなシリカ微粒子分散液を製造するためには、シード粒子の凝集を進めることが必要であるので、成長工程に移行する直前に添加するのが良い。

シード液を製造する第2の方法でも同様であり、活性ケイ酸中に予め加えておいても良いし、成長工程に移行する前に添加しても良いが、細孔容積の大きなシリカ微粒子分散液を製造するためには、成長工程に移行する直前に添加するのが良い。

アルコールの添加率は、溶液中のシリカ固形分に対して10~300重量部であることが望ましい。

## 【0037】

上記の第1及び第2のシード液製造工程においては、アルキルアンモニウム塩を添加しておくと、シード粒子の凝集が促進され、シード液の製造時間が短縮される利点がある。

さらに、アルキルアンモニウム塩の添加によってシリカ微粒子分散液の安定性が高くなる効果も得ることができる。

アルキルアンモニウム塩を添加しない場合には、最終的に得られるシリカ微粒子分散液の濃度が高くなるに従い、粘度が急激に上昇し、場合によっては短時間のうちにゲル化することがある。

しかし、アルキルアンモニウム塩を添加してシリカ微粒子分散液を作成すると、そのような現象を大幅に軽減することができる。

## 【0038】

添加するアルキルアンモニウム塩としては特に限定されないが、メチルアンモニウム塩、エチルアンモニウム塩、プロピルアンモニウム塩、ブチルアンモニウム塩、ラウリルアンモニウム塩、ステアリルアンモニウム塩などのモノアルキルアンモニウム塩、ジメチルアンモニウム塩、ジエチ

propyl alcohol、n-butanol、isobutanol、t-butanol、ethyleneglycol、propylene glycol、glycerine etc, but removal from silica fine particle dispersed liquid being easy with low boiling point, methanol、ethanol、isopropyl alcohol、n-propyl alcohol which at same time is a low cost is desirable.

## 【0036】

With first method which produces above-mentioned seed liquid as addition method of alcohol, it is good adding beforehand in hot water and, before moving to growth step of seed liquid it is good adding, but in order to produce silica fine particle dispersed liquid where pore volume is large, cohesion of seed particle is advanced, because it is necessary, immediately before moving to growth step it is good to add.

Being similar even with second method which produces seed liquid, it is good adding beforehand in active silicic acid and, before moving to growth step it is good adding, but in order to produce silica fine particle dispersed liquid where pore volume is large, immediately before moving to growth step it is good to add.

added proportion of alcohol is 10 - 300 parts by weight vis-a-vis silica solid component in the solution, it is desirable.

## 【0037】

Regarding about above-mentioned 1st and 2nd seed liquid production, when the alkyl ammonium salt is added, cohesion of seed particle is promoted, there is a benefit where production time of seed liquid is shortened.

Furthermore, it can acquire also effect to which stability of the silica fine particle dispersed liquid becomes high with addition of alkyl ammonium salt.

When alkyl ammonium salt is not added, as finally concentration of silica fine particle dispersed liquid which is acquired becomes high, viscosity rises suddenly, when depending, gelation does among short time, is.

But, adding alkyl ammonium salt, when it draws up silica fine particle dispersed liquid, greatly you can lighten that kind of phenomena.

## 【0038】

As alkyl ammonium salt which it adds especially it is not limited. methyl ammonium salt、ethyl ammonium salt、propyl ammonium salt、butyl ammonium salt、lauryl ammonium salt、stearyl ammonium salt or other monoalkyl ammonium salt、dimethyl ammonium salt、diethyl ammonium salt or other dialkyl ammonium salt、trimethyl

ルアンモニウム塩などのジアルキルアンモニウム塩、トリメチルアンモニウム塩、トリエチルアンモニウム塩などのトリアルキルアンモニウム塩、テトラメチルアンモニウム塩、テトラエチルアンモニウム塩、ラウリルトリメチルアンモニウム塩、ステアリルトリメチルアンモニウム塩、ジステアリルジメチルアンモニウム塩、アルキルベンジルジメチルアンモニウム塩、などのテトラアルキルアンモニウム塩などが例示される。

これらのアルキルアンモニウム塩の中でテトラアルキルアンモニウム塩は効果が高いので好ましく、特にテトラメチルアンモニウム塩が好ましい。

テトラメチルアンモニウム塩を使用した場合には、微量の添加でシード粒子の凝集促進効果が得られるほか、最終的なシリカ微粒子分散液の安定性を高める効果も良好である。

#### [0039]

アルキルアンモニウム塩の添加量としては、シード液の製造時に使用する活性ケイ酸水溶液中に含まれる  $\text{SiO}_2$  換算重量に対して、0.05~1%を添加することが好ましい。

また、アルキルアンモニウム塩の添加方法としては、第1のシード液製造方法においては熱水中にあらかじめ添加しておく方法、第2のシード液製造方法においては活性ケイ酸水溶液中にあらかじめ添加しておく方法が望ましい。

#### [0040]

シード液を製造する第3の方法は、アルコキシシランを水に添加して加水分解する方法である。

添加するアルコキシシランはテトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、テトラ-n-ブトキシシラン、テトラ-sec-ブトキシシラン、テトラ-tert-ブトキシシランなどを用いることができ、これらのアルコキシシランが縮合したオリゴマーでもよく、これらのアルコキシシランを単独で又は混合して使用する。

これらのアルコキシシランの中ではテトラエトキシシランが安価であり好ましい。

#### [0041]

アルコキシシランの加水分解の方法としては、加温した水中にアルコキシシランを少量ずつ添加する方法、あるいは水とアルコキシシランを混合して昇温する方法のいずれかを探ることができる。

ammonium salt, triethyl ammonium salt or other trialkyl ammonium salt, tetramethyl ammonium salt, tetraethyl ammonium salt, lauryl trimethyl ammonium salt, stearyl trimethyl ammonium salt, distearyl dimethyl ammonium salt, alkyl benzyl dimethyl ammonium salt, or other tetraalkyl ammonium salt etc is illustrated.

Because tetraalkyl ammonium salt effect is high in these alkyl ammonium salt, it is desirable, the especially tetramethyl ammonium salt is desirable.

When tetramethyl ammonium salt is used, also effect which raises stability besides and final silica fine particle dispersed liquid where flocculation promoting effect of seed particle is acquired with addition of trace amount is satisfactory.

#### [0039]

As addition quantity of alkyl ammonium salt, 0.05 - 1% is added vis-a-vis  $\text{SiO}_2$  conversion weight which is included in active silicic acid aqueous solution which is used when producing seed liquid, is desirable.

In addition, as addition method of alkyl ammonium salt, method of adding in the hot water beforehand regarding first seed liquid manufacturing method. method which is added in active silicic acid aqueous solution beforehand regarding second seed liquid manufacturing method is desirable.

#### [0040]

method of third which produces seed liquid, adding alkoxysilane to water, is method which hydrolysis is done.

alkoxysilane which it adds be able to use tetramethoxy silane, tetraethoxysilane, tetrapropoxy silane, tetra-n-butoxy silane, tetra-s-butoxy silane and tetra-t-butoxy silane etc, it is good even with oligomer which these alkoxysilane condense, or mixing these alkoxysilane with alone, it uses.

In these alkoxysilane tetraethoxysilane being inexpensive, it is desirable.

#### [0041]

As method of hydrolysis of alkoxysilane, method at a time trace of adding alkoxysilane in underwater where it heats. Or mixing water and alkoxysilane, it takes any of method which temperature rise it does, it is possible.

前者の方法においては、アルコキシシランが添加される水の加熱温度は 40 deg C~100 deg C が好ましく、70 deg C~100 deg C がさらに好ましい。

温度が 40 deg C 未満では加水分解速度が遅く、シード液の製造効率を大幅に低下させる。

また温度が 100 deg C を越えると加水分解により生成するエタノールの突沸現象を引き起こすこともある。

【0042】

また、水の pH は 8 以下、より好ましくは 7 以下であることが望ましい。

pH が 8 を越える場合、アルコキシシランの加水分解によって生じるシード粒子の凝集が十分には進行せず、シード液として使用した場合に十分な細孔容積をもったシリカ微粒子が得られない。

【0043】

また、後者の方法においては、アルコキシシランに対する水の混合比が、アルコキシシランに含まれる珪素 1 モル当たり 50~800 モル、さらに好ましくは 100~400 モルであることが望ましい。

アルコキシシランに含有される珪素 1 モル当たり 50 モル未満の水で加水分解を行なった場合では粒子の凝集が過剰に促進され、粗大な二次粒子が生成するので不適である。

逆に珪素 1 モル当たりの水が 800 モルを越えると、水溶液中での一次粒子同士の衝突頻度が相対的に少ないためか二次粒子が形成されない。

【0044】

また、アルコキシシランと水の混合に際して酸触媒、塩基触媒のいずれをも添加しないことが望ましい。

これらを添加した場合、加水分解後適当な凝集度をもつ二次粒子を得ることができない。

加水分解時間は 3~40 時間の間が好ましく、6 時間から 24 時間の範囲がより好ましい。

3 時間未満では加水分解された活性ケイ酸の縮合が十分に行われず、所望の効果を得ることができない。

加水分解時間が 40 時間を越えると粒子の凝集が進みすぎ、分散液がゲル化する場合がある。

【0045】

Regarding to method of former, heating temperature of water where the alkoxysilane is added 40 deg C~100 deg C is desirable, 70 deg C~100 deg C furthermore are desirable.

temperature under 40 deg C hydrolysis rate is slow, production efficiency of seed liquid the greatly decreases.

In addition when temperature exceeds 100 deg C, there are also times when bumping phenomena of ethanol which is formed with hydrolysis is caused.

[0042]

In addition, pH of water is 8 or fewer, more preferably 7 or less, it is desirable.

When pH exceeds 8, cohesion of seed particle which it occurs with hydrolysis of alkoxysilane does not advance to fully, when you use as seed liquid silica fine particle which had sufficient pore volume is not acquired.

[0043]

In addition, regarding to method of the latter, proportion of the water for alkoxysilane, silicon per mole 50~800 mole, which is included in alkoxysilane furthermore is preferably 100~400 mole, it is desirable.

With when hydrolysis was done with water under silicon per mole 50 mole which is contained in alkoxysilane cohesion of particle to be promoted by excess, because coarse, large secondary particle forms, it is unsuitable.

When water of silicon per mole exceeds 800 mole conversely, because collision frequency of primary particle in aqueous solution relatively is little secondary particle is not formed.

[0044]

In addition, it does not add in each case of acid catalyst, base catalyst at time of mixture of alkoxysilane and water it is desirable.

When these are added, secondary particle which has suitable degree of agglomeration after hydrolysis cannot be acquired.

hydrolysis time between 3 - 40 hour is desirable, range of 24 hours is more desirable from 6 hours.

Under 3 hours condensation of active silicic acid which hydrolysis is done the desired effect cannot be acquired not to be done in fully.

When hydrolysis time exceeds 40 hour, cohesion of particle advances too much, dispersion are times when gelation it does.

[0045]

シード液を製造する第 4 の方法は、湿式法シリカ、乾式法シリカのいずれか、もしくはこれらの混合物を機械的手段で粉砕する方法である。

窒素吸着法による比表面積が  $300\text{m}^2/\text{g}\sim 1000\text{m}^2/\text{g}$ 、かつ細孔容積が  $0.4\text{ml/g}\sim 2.0\text{ml/g}$ 、好ましくは  $0.5\text{ml/g}\sim 2.0\text{ml/g}$  の湿式法シリカ、乾式法シリカのいずれか、もしくはこれらの混合物を何らかの機械的手段で粉砕してシード液を製造することができる。

シリカとしては乾式法シリカの方が粉砕が容易であるので好ましい。

【0046】

機械的手段としては、超音波ホモジナイザー、圧力式ホモジナイザー、ナノマイザー、高速回転ミル、ローラーミル、容器駆動媒体ミル、媒体攪拌ミル、ジェットミル、サンドグラインダー等の機械的手段が挙げられ、これらの手段を組み合わせても良い。

粉砕は水に分散されたシリカを湿式粉砕することが好ましく、この場合直ちにシード液として本発明に使用することができる。

乾式で粉砕する場合には、粉砕されたシリカを水に分散させ、必要なら湿式粉砕を行ってシード液とする。

【0047】

以上、上記のシード液の製造方法、ならびにシード液の成長によるシリカ微粒子分散液の製造方法を用いることにより、窒素吸着法による比表面積が  $100\text{m}^2/\text{g}\sim 400\text{m}^2/\text{g}$ 、細孔容積が  $0.5\text{ml/g}\sim 2.0\text{ml/g}$  のシリカ微粒子がコロイド状に分散したシリカ微粒子分散液であって、動的光散乱法によるレーザー粒度計を用いて測定した重量換算粒径分布の主ピークが  $10\text{nm}\sim 70\text{nm}$  の範囲にあり、かつその標準偏差が  $10\text{nm}$  以下であり、主ピークの累積重量が主ピーク以外のピークを含む累積総重量の  $80\%$  以上である、粒径分布のシャープなシリカ微粒子分散液を製造することができる。

【0048】

さらに、本発明により窒素吸着法による比表面積が  $100\text{m}^2/\text{g}\sim 400\text{m}^2/\text{g}$ 、細孔容積が  $0.5\text{ml/g}\sim 2.0\text{ml/g}$  のシリカ微粒子がコロイド状に分散したシリカ微粒子分散液であって、 $560\text{nm}$  の波長における吸光度が固形分濃度  $1.0$  重量%において  $0.3$  以下であり、かつ固形分濃度  $10.0$  重量%における吸光度が  $0.3$  以下である高透明なシリカ微粒子分散液を製造することがで

method of 4 th which produce seed liquid is any、 of wet method silica、 dry method silica or method which pulverizes these blend with mechanical means.

With nitrogen adsorption method specific surface area  $300\text{m}^2/\text{g}\sim 1000\text{m}^2/\text{g}$ 、 and pore volume pulverizing any、 or these blend of wet method silica、 dry method silica of  $0.4\text{ml/g}\sim 2.0\text{ml/g}$ 、 preferably  $0.5\text{ml/g}\sim 2.0\text{ml/g}$  with a some mechanical means, seed liquid can be produced.

Because dry method silica pulverization is easier, as silica it is desirable.

【0046】

As mechanical means, you can list ultrasonic homogenizer、 pressure type homogenizer、 Nanomizer、 high speed rotation mill、 roller mill、 canister drive media mill、 media mill、 jet mill、 sand grinder or other mechanical technique, combining these means you are good.

It pulverizes silica which is dispersed to water wet milling, it is desirable, in this case it can use for this invention as the seed liquid at once.

When it pulverizes with dry type, dispersing silica which is pulverized to water, if necessity doing wet milling, it makes the seed liquid.

【0047】

With nitrogen adsorption method specific surface area  $100\text{m}^2/\text{g}\sim 400\text{m}^2/\text{g}$ 、 pore volume in silica fine particle dispersed liquid which silica fine particle of  $0.5\text{ml/g}\sim 2.0\text{ml/g}$  disperses to colloidal, with dynamic light scattering method the main peak of weight conversion particle diameter distribution which was measured making use of laser grain size meter is a range of  $10\text{nm}\sim 70\text{nm}$  above, by using manufacturing method of silica fine particle dispersed liquid with manufacturing method、 of above-mentioned seed liquid and growth of the seed liquid, At same time standard deviation being  $10\text{nm}$  or less, it is  $80\%$  or more of the cumulative total weight to which integrated weight of main peak includes peak other than main peak, sharp silica fine particle dispersed liquid of particle diameter distribution can be reproduced.

【0048】

Furthermore, with this invention with nitrogen adsorption method specific surface area  $100\text{m}^2/\text{g}\sim 400\text{m}^2/\text{g}$ 、 pore volume in the silica fine particle dispersed liquid which silica fine particle of  $0.5\text{ml/g}\sim 2.0\text{ml/g}$  disperses to the colloidal, absorbance in wavelength of  $560\text{nm}$  in solid component concentration  $1.0\text{ weight}\%$  with  $0.3$  or less, high transparency where absorbance at same time in solid component concentration  $10.0\text{ weight}\%$  is  $0.3$  or less silica fine particle

きる。

【0049】

本発明により製造されるシリカ微粒子分散液は、極微の粒径でありながら高い細孔容積を有し、さらにシャープな粒度分布又は優れた透明性を持っている。

このようなシリカ微粒子は、例えばインクジェット記録用シートのインク受容層に好適である。

即ちインク受容層に用いることにより、多量のインクを素早く吸収でき、受容層の表面の光沢が高く、色濃度の濃い鮮やかなフルカラー画像を得ることができる。

また、一次粒子間の結合が強固であるため、塗膜乾燥時の強力な毛管力による凝集状態の破壊に対する耐性も強く、よりひび割れの少ない乾燥塗膜を得ることができる。

なお、本願発明における細孔容積は、細孔径100nm以下の細孔の全細孔容積を意味する。

【0050】

前記シリカ分散液を使用して製造される本発明のインクジェット記録用シートにおけるインク受容層には、接着剤として、例えば酸化澱粉、エーテル化澱粉等の澱粉誘導体、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース等のセルロース誘導体、カゼイン、ゼラチン、大豆タンパク、完全ケン化ポリビニルアルコール、部分ケン化ポリビニルアルコール、ケイ素変性ポリビニルアルコール、アセトアセチル基変性ポリビニルアルコール、スチレン-無水マレイン酸共重合体の塩、スチレン-ブタジエン系ラテックス、アクリル系ラテックス、ポリエステルポリウレタン系ラテックス、酢酸ビニル系ラテックス等の水性接着剤、或いは、ポリメチルメタクリレート、ポリウレタン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニルコポリマー、ポリビニルブチラル、アルキッド樹脂等の有機溶剤可溶性樹脂が、単独あるいは複数を混合して用いられる。

これらの接着剤は、一般に顔料100重量部に対して1~200重量部、好ましくは10~100重量部程度の範囲で使用される。

【0051】

更に、インク受容層中には、カチオン樹脂、顔料分散剤、増粘剤、架橋剤、流動性変性剤、消泡剤、抑泡剤、離型剤、発泡剤、浸透剤、着色染料、着色顔料、蛍光増白剤、防腐剤、防バイ剤、耐水化剤等を適宜添加することもできる。

dispersed liquid can be produced.

[0049]

silica fine particle dispersed liquid which is produced by this invention, with the infinitesimal particle diameter has high pore volume, furthermore sharp particle size distribution or has transparency which is superior.

This kind of silica fine particle is ideal in ink-receiving layer of for example ink jet recording sheet.

Namely quickly be able to absorb ink of large amount, gloss of surface of receiving layer is high, vivid full color image where color concentration is dense can be acquired by using for ink-receiving layer.

In addition, because connection between primary particle is firm, also the resistance for destruction of agglomerated state with strong capillary force at time of coating drying is strong, dry paint film where crack is less can be acquired.

Furthermore, pore volume in invention of this application means total pore volume of capillary of pore diameter 100 nm or less.

[0050]

Using aforementioned silica dispersion, for example oxidized starch, etherified starch or other starch derivative, carboxymethyl cellulose, salt, styrene-butadiene-based latex, acrylic latex, polyester polyurethane type latex, vinyl acetate-based latex or other aqueous adhesive, or polymethylmethacrylate, polyurethane resin of hydroxyethyl cellulose or other cellulose derivative, casein, gelatin, soybean protein, completely saponified polyvinyl alcohol, partially saponified polyvinyl alcohol, silicon modified polyvinyl alcohol, acetoacetyl group modified polyvinyl alcohol, styrene-maleic anhydride copolymer, unsaturated polyester resin, vinyl chloride-vinyl acetate copolymer, polyvinyl butyral, alkyd resin or other organic solvent soluble resin, mixing alone or multiple as adhesive, it is used for ink-receiving layer in ink jet recording sheet of the this invention which is produced.

These adhesive are used for one part in range of 1 - 200 parts by weight, preferably 10~100 parts by weight extent vis-a-vis pigment 100 parts by weight.

[0051]

Furthermore, it is possible also in ink-receiving layer to add cation resin, pigment dispersing agent, thickener, crosslinking agent, flow property modifier, foam inhibitor, foam suppressant, mold release, blowing agent, permeant, coloring dye, coloring pigment, fluorescent inhibitor, antioxidant, biocide, water-repellent

## 【0052】

インク受容層は、インク受容層用塗液をバーコーター、ブレードコーター、エアナイフコーター、グラビアコーター、ダイコーター、カーテンコーター等の塗工方式で支持体上の少なくとも片面に乾燥後の塗布量が  $2\sim 30\text{g/m}^2$  程度となるように塗布乾燥して形成される。

因みに、塗布量が  $2\text{g/m}^2$  より少ないと記録画質が低下し、また  $30\text{g/m}^2$  より多いと塗膜強度が低下する恐れがある。

## 【0053】

また、特に高い光沢を付与したい場合には、インク受容層を光沢処理することもできる。

光沢処理法としては、一定の平滑を有する成形面を利用して記録面を支持体に転写して得るなどの方法(キャスト法、フィルム転写法など)が挙げられる。

## 【0054】

キャスト処理の方法としては、ウェット法、ゲル化法及びリウエット法がある。

ウェット法は、基紙上に塗工した光沢発現層が湿潤状態にあるうちに該光沢発現層を加熱された鏡面ドラム面に圧接して強光沢仕上げを行うものである。

ゲル化法は、基紙上に塗工した光沢発現層が湿潤状態にあるうちにこの光沢発現層をゲル化剤浴に接触させ、ゲル化状態にした光沢発現層を加熱ドラム面に圧接して強光沢仕上げを行うものである。

リウエット法は、湿潤状態の光沢発現層を一旦乾燥してから再度湿潤液に接触させた後、加熱ドラム面に圧接して強光沢仕上げを行うものである。

また、インク受容層をフィルム等の平滑な成形面に塗工乾燥することにより設け、支持体(支持体に他のインク受容層を有する場合は他のインク受容層)に転写し、成形面を剥離する方法を用いると銀塩写真と同等の高光沢を得ることが可能であり好ましい態様である。

## 【0055】

成形面に使用される材料としては、高表面平滑性を有するセロハン、ポリエレン、ポリプロピレ

fluorescent whitener、antiseptic、biocide、waterproofing agent etc appropriately.

## 【0052】

ink-receiving layer is formed, in order bar coater、blade coater、air knife coater、gravure coater, with die coater、curtain coater or other coating system for coating amount after drying to become  $2 - 30\text{ g/m}^2$  extent at least in one surface on support, coating and drying doing coating liquid for ink-receiving layer.

When in association, coating amount is less than  $2\text{ g/m}^2$ , when the recorded image quality decreases, in addition is more than  $30\text{ g/m}^2$  there is a possibility coating strength decreasing.

## 【0053】

In addition, when especially you want to grant high gloss, the gloss also to treat ink-receiving layer it is possible.

As gloss treatment method, copying recording surface to support making use of molding surface which possesses fixed smooth, you can list or other method (casting method、film transfer method etc) which can.

## 【0054】

As method of cast treatment, wet method, there is a gelling method and a Liu method.

wet method while to wet condition being gloss-manifesting layer which was painted on base paper pressing on mirror surfaced drum aspect which said gloss-manifesting layer is heated, is something which finishes strong luster.

gelling method while gloss-manifesting layer which was painted on base paper is a wet condition this gloss-manifesting layer contacting gelling agent bath, pressing gloss-manifesting layer which it makes gelled state in heated drum surface, is something which finishes strong luster.

After Liu method drying gloss-manifesting layer of wet condition once, in the wetting liquid after contacting, pressing for second time in heated drum surface, it is something which finishes strong luster.

In addition, when it provides ink-receiving layer by painting and drying doing in the film or other smooth molding surface, copies to support (When it possesses other ink-receiving layer in support, other ink-receiving layer), molding surface it uses method which peel off high gloss which is equal to silver salt photograph is obtained, being possible, it is a desirable embodiment.

## 【0055】

flexibility sheet and possess inorganic glass、metal、plastic or other high smooth surface drum and the sheet which

ン、軟質ポリ塩化ビニル、硬質ポリ塩化ビニル、ポリエステル等のプラスチックフィルム類、ポリエチレンラミネート紙、グラシン紙、含浸紙、蒸着紙等の紙類、金属フォイル、合成紙等可とう性を有するシート類及び無機ガラス、金属、プラスチック等の高平滑表面を有するドラムや板類が適宜使用される。

特に、製造工程及び成形面と記録層の剥離適性等の観点から、高分子フィルム(ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル等)、高平滑面を有する金属ドラムが好ましい。

成形面は光沢を付与する目的で平滑である方が好ましく、成形面の表面粗さ(JIS B-0601)は、 $R_a$  が  $0.5 \mu m$  以下が好ましく、より好ましく  $R_a$  が  $0.05 \mu m$  以下である。

尚、表面粗さをコントロールして、セミグロス調などの風合いをもたせることが可能である。

【0056】

【実施例】

以下に、本発明の更に詳しい説明を実施例により行うが、実施例及び比較例に記載した試験項目の測定方法は次の通りである。

【0057】

(シリカ微粒子の比表面積、細孔容積、細孔径測定法)シリカ微粒子分散液を  $105 \text{ deg C}$  にて乾燥し、得られた粉体試料の比表面積、細孔容積、細孔径分布を、ガス吸着法比表面積・細孔分布測定装置[Coulter 社製の SA3100plus 型]を用い、前処理として  $200 \text{ deg C}$  で2時間真空脱気した後測定した。

吸着ガスとしては窒素を用いた。

比表面積は BET 法により求めた値を使用し、細孔容積は細孔径  $100 \text{ nm}$  以下の細孔の全細孔容積の値を使用した。

細孔径は、脱着等温線の BJH 法による解析から求められた細孔分布曲線における最大体積分率の細孔径とした。

【0058】

(シリカ微粒子の平均二次粒子径測定方法)動的光散乱法によるレーザー粒度分布計(大塚電子株式会社製、商標 LPA3000/3100)を用いてシ

cellophane、poly Elen、polypropylene、flexible polyvinyl chloride、hard polyvinyl chloride、polyester or other plastic film、polyethylene laminated paper、glassine paper、impregnated paper、vapor deposition paper or other paper and such as metal foil、synthetic paper which possess high surface smoothness as material which is used for molding surface、possess are appropriately used.

Especially, from exfoliation suitability or other viewpoint of production step and molding surface and recording layer, polymer film (polyethylene、polypropylene、polyester etc)、metal drum which possesses highly flat smooth surface is desirable.

As for molding surface one which is a smooth with objective which grants gloss is desirable, as for surface roughness (Japanese Industrial Standard JIS B-0601) of molding surface,  $R_a 0.5 \mu m$  or less is desirable, to be more desirable  $R_a$  is  $0.05 \mu m$  or less.

Furthermore controlling surface roughness, it can give semi gloss pitch or other texture, it is possible.

【0056】

[Working Example(s)]

In detail below, this invention furthermore you explain with Working Example, but measurement method of test item which is stated in Working Example and Comparative Example is as follows.

【0057】

It dried (specific surface area、pore volume、pore diameter measurement method of silica fine particle) silica fine particle dispersed liquid with  $105 \text{ deg C}$ , 2 hours vacuum outgassing after doing, it measured with  $200 \text{ deg C}$  making use of gas adsorption method specific surface area \* pore distribution measuring apparatus {SA3100 plus type of Coulter supplied}, specific surface area、pore volume、pore diameter distribution of powder sample which is acquired, as pretreatment.

nitrogen was used as adsorbed gas.

specific surface area used value which was sought with BET method, pore volume used value of total pore volume of capillary of pore diameter  $100 \text{ nm}$  or less.

As for pore diameter, it made pore diameter of maximum volume fraction in pore distribution curve which with BJ method H of desorption isotherm was sought from analysis.

【0058】

With (average secondary particle diameter measurement method of silica fine particle) dynamic light scattering method silica fine particle dispersed liquid was measured with



リカ微粒子分散液を十分に蒸留水で希釈した状態で測定した。

平均二次粒子径はキュムラント法を用いた解析から算出される値を用いた。

また、重量換算粒径分布及びそのピーク位置粒径はヒストグラム法により算出される粒径分布から求めた。

#### 【0059】

(シリカ微粒子分散液の吸光度測定法)固形分濃度 1 重量%及び 10 重量%に蒸留水で希釈又はエバポレーターで濃縮したシリカ微粒子分散液の 560nm における各吸光度を、分光光度計[(株)日立製作所製、U-2000 型ダブルビーム分光光度計]を用いて測定した。

#### 【0060】

(シリカ微粒子塗膜の作成及び評価法)シリカ微粒子分散液をエバポレーターを用いて固形分濃度 10 重量%の濃シリカ微粒子分散液とし、この分散液に対し完全けん化ポリビニルアルコール[(株)クラレ製、商品名:PVA-140H]の 6%水溶液をシリカ固形分 100 重量部に対して 25 固形分重量部混合した塗料を作成した。

この塗料を基材である厚さ 100  $\mu\text{m}$  の透明ポリエチレンテレフタレートフィルム[(株)東レ製、商品名:ルミラー100-Q80D]上に乾燥重量で塗工量が 5g/m<sup>2</sup> 及び 25g/m<sup>2</sup> になるようにバー塗工した。

塗工量が 5g/m<sup>2</sup> のシートは 100 deg C で乾燥を行い、塗工量 25g/m<sup>2</sup> のシートは 40 deg C の温度で乾燥を行った。

塗工量 5g/m<sup>2</sup> のシートに対しては、光線透過率、ヘイズ、75 度光沢の評価を行った。

また、塗工量 25g/m<sup>2</sup> のシートに対しては、塗工層のひび割れの状態と、インクジェットプリンターで印字した時のインク吸収性を目視で評価した。

#### 【0061】

(シリカ微粒子塗膜の光線透過率測定法)シリカ微粒子塗膜(塗工量 5g/m<sup>2</sup>)の光線透過率を JIS 規格 K7105 に従って測定した。

the state which in fully is diluted with distilled water making use of the laser particle size analyzer (Otsuka Electronics Co.,Ltd. make and trademark LPA3000/31 00 ).

average secondary particle diameter used value which is calculated from analysis which uses cumulant method.

In addition, it sought weight conversion particle diameter distribution and its peak position particle diameter from particle diameter distribution which is calculated by histogram method.

#### [0059]

It measured each absorbance in 560 nm of silica fine particle dispersed liquid which in (absorbance method of silica fine particle dispersed liquid) solid component concentration 1 weight% and 10 weight% with distilled water is concentrated with dilution or evaporator, making use of spectrophotometer {Hitachi, Ltd. make and U-2000 type double beam spectrophotometer }.

#### [0060]

(Compilation and evaluation method of silica fine particle coating ) silica fine particle dispersed liquid was designated as dense silica fine particle dispersed liquid of solid component concentration 10 weight% making use of evaporator, vis-a-vis this dispersion 6% aqueous solution of complete saponified polyvinyl alcohol {Kuraray Co. Ltd. (DB 69-053-6750 ) make, tradename: PVA-140H } 25 solid component parts by weight paint which is mixed was drawn up vis-a-vis silica solid component 100 parts by weight.

This paint was painted in order on transparent polyethylene terephthalate film {Toray Industries Inc. (DB 69-053-5422 ) make, tradename: Lumirror 100-Q80D } of thickness 100  $\mu\text{m}$  which is a substrate with dried weight for coated amount to become 5 g/m<sup>2</sup> and 25 g/m<sup>2</sup>, bar .

coated amount as for sheet of 5 g/m<sup>2</sup> dried with 100 deg C, sheet of coated amount 25g/m<sup>2</sup> dried with temperature of 40 deg C.

Vis-a-vis sheet of coated amount 5g/m<sup>2</sup>, evaluation of light transmittance, haze, 75-degree gloss was done.

In addition, when printing state of crack of coating layer and, with ink jet printer vis-a-vis sheet of coated amount 25g/m<sup>2</sup>, ink absorbancy evaluation was done with visual.

#### [0061]

Following light transmittance of (light transmittance measurement method of silica fine particle coating ) silica fine particle coating (coated amount 5g/m<sup>2</sup>) to JIS standard K7105, it measured.

## 【0062】

(シリカ微粒子塗膜のヘイズ測定法)シリカ微粒子塗膜(塗工量  $5\text{g/m}^2$ )のヘイズを JIS 規格 K7105 に従って測定した。

## 【0063】

(シリカ微粒子塗膜の 75° 光沢測定法)シリカ微粒子塗膜(塗工量  $5\text{g/m}^2$ )の 75° 光沢を JIS 規格 P8142 に従って測定した。

## 【0064】

(シリカ微粒子塗膜のひび割れの状態)シリカ微粒子塗膜(塗工量  $25\text{g/m}^2$ )のひび割れの状態を、目視にて次の 5 段階に評価した。

5 点:亀裂・ひび割れは全くない。

4 点:塗工層の一部に亀裂が入っている。

3 点:塗工層の全面に亀裂が入っている。

2 点:全面にひび割れが発生しており、表面に触れると破片が剥離する。

1 点:全面にひび割れが発生しており、乾燥中に破片が自然に剥離している。

## 【0065】

(シリカ微粒子塗膜のインク吸収性)シリカ微粒子塗膜(塗工量  $25\text{g/m}^2$ )にインクジェットプリンター(EPSON 製、PM-700C)のスーパーファイン専用紙推奨設定印刷モードで、ISO-400 の 2 種類の画像(「高精細カラーデジタル標準画像データ ISO/JIS-SCID」、p13、画像名称:果物かご、p14、画像名称:キャンドル、財団法人 日本規格協会発行)を印字し、目視にて画質を次の 5 段階に評価した。

5 点:インクのあふれがなく、色の境界部もはっきりしており、ベタ部も均一である。

4 点:インクのあふれはないが、色の境界部が若干ぼやけている。

3 点:インクのあふれがベタ印字部で多少目立つ。

2 点:インクのあふれが全体的に目立ち、画像が部分的に破綻している。

1 点:インクがほとんど吸収されず、画像が完全に破綻している。

## 【0066】

実施例 1

## 【0062】

Following haze of (haze measurement method of silica fine particle coating ) silica fine particle coating (coated amount  $5\text{g/m}^2$ ) to JIS standard K7105, it measured.

## 【0063】

Following 75 deg gloss of (75 deg gloss measurement methods of silica fine particle coating ) silica fine particle coating (coated amount  $5\text{g/m}^2$ ) to JIS standard P8142, it measured.

## 【0064】

state of crack of (state of crack of silica fine particle coating ) silica fine particle coating (coated amount  $25\text{g/m}^2$ ), with visual evaluation was done in next 5 steps.

Completely there are not 5 points: crack \*crack.

Crack has entered into portion of 4 points: coating layer.

Crack has entered into entire surface of 3 points: coating layer.

When crack occurs in 2 points: entire surface, touches to surface fragment peelsoff.

crack occurs in 1 point: entire surface, while drying fragment has peeled off in natural.

## 【0065】

With superfine specialty paper recommendation setting printing mode of ink jet printer (Epson make and PM-700C), image ("high resolution color digital standard image data ISO/JIS-SCID " p13、 image title: fruit basket、 p14、 image title: candle、 Zaidan Hojin Japanese Standards Association issue) of 2 kinds of ISO-400 was printed in (ink absorbancy of silica fine particle coating ) silica fine particle coating (coated amount  $25\text{g/m}^2$ ), with the visual image quality evaluation was done in next 5 steps.

There is not overflow of 5 points: ink, boundary section of color andhas been clear, screen tint part are uniform.

There is not overflow of 4 points: ink. Boundary section of color has become blurred somewhat.

Overflow of 3 points: ink being screen tint part, it is conspicuous more orless.

Overflow of 2 points: ink is conspicuous in entire, image hasfailed partially.

1 point: ink is not absorbed for most part, image has failedcompletely.

## 【0066】

Working Example 1

(活性ケイ酸水溶液の調製)  $\text{SiO}_2$  濃度 30 重量%、 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  モル比 3.1 のケイ酸ソーダ溶液 [(株)トクヤマ製、三号珪酸ソーダ] に蒸留水を混合し、 $\text{SiO}_2$  濃度 4.0 重量%の希ケイ酸ソーダ水溶液を調製した。

この水溶液を、水素型陽イオン交換樹脂 [三菱化学(株)製、ダイヤイオン SK-1BH] が充填されたカラムに通じて活性ケイ酸水溶液を調製した。

得られた活性ケイ酸水溶液中の  $\text{SiO}_2$  濃度は 4.0 重量%、pH は 2.9 であった。

また、 $\text{Na}_2\text{O}$  換算濃度は 0.1 重量%以下であった。

#### 【0067】

(シード液の調製) 還流器、攪拌機、温度計を備えた 5 リットルのガラス製反応容器中で、500g の蒸留水を 100 deg C に加温した。

この熱水を 100 deg C に保ちながら、上記の活性ケイ酸水溶液を 1.5g/分の速度で合計 450g 添加し、シード液を調製した。

このシード液中のシード粒子凝集体の物性を表 1 に示す。

#### 【0068】

(シリカ微粒子分散液の調製及びシリカ微粒子塗膜の作成) 上記のガラス製反応容器中で、950g の上記シード液に対しアンモニアを 0.015 モル添加し安定化させ、100 deg C に加温した。

このシード液に対して、上記の活性ケイ酸水溶液を 1.5g/分の速度で合計 550g 添加した。

活性ケイ酸の添加終了後、そのまま溶液を 100 deg C に保って 9 時間加熱還流を行い、シリカ微粒子分散液を得た。

分散液は青みを帯びた透明溶液であり、pH は 7.2 であった。

このシリカ微粒子分散液の性状を表 2 に、該シリカ微粒子塗膜の性状を表 3 に示す。

該シリカ微粒子塗膜は高透明度かつ高光沢度であった。

また、この塗膜を用いたインクジェット印刷におけるインク吸収量は十分であり、高精細な印字結果が得られた。

distilled water was mixed to sodium silicate solution {Tokuyama Corporation (DB 69-057-1716) make, three silicon acid soda } of (Manufacturing active silicic acid aqueous solution )  $\text{SiO}_2$  concentration 30 weight%、 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  mole ratio 3.1, rare sodium silicate aqueous solution of  $\text{SiO}_2$  concentration 4.0 weight% was manufactured.

This aqueous solution, leading to column where hydrogen type cationic ion exchange resin {Mitsubishi Chemical Corporation (DB 69-056-6740) make, Dia-ion SK-1BH } is filled, it manufactured active silicic acid aqueous solution.

As for  $\text{SiO}_2$  concentration in active silicic acid aqueous solution which it acquires as for 4.0 weight%、pH 2.9 was.

In addition,  $\text{Na}_2\text{O}$  converted concentration was 0.1 weight % or less.

#### 【0067】

In glass reactor of 5 liter which have (Manufacturing seed liquid ) reflux condensor、mixer、thermometer, distilled water of 500 g was heated to 100 deg C.

While maintaining this hot water at 100 deg C, total 450g it added the above-mentioned active silicic acid aqueous solution with velocity of 1.5 g/minute, manufactured the seed liquid.

property of seed particle agglomeration body in this seed liquid is shown in Table 1.

#### 【0068】

In (Manufacturing silica fine particle dispersed liquid and drawing up silica fine particle coating ) above-mentioned glass reactor, 0.015 mole it added ammonia vis-a-vis above-mentioned seed liquid of 950 g and was stabilized, heated to 100 deg C.

Vis-a-vis this seed liquid, above-mentioned active silicic acid aqueous solution total 550g was added with velocity of 1.5 g/minute.

After addition ending of active silicic acid, maintaining solution that way at 100 deg C, it did 9 hours heating and refluxing, acquired silica fine particle dispersed liquid.

As for dispersion with transparent solution which has bluish, pH was 7.2.

properties of this silica fine particle dispersed liquid in Table 2, properties of said silica fine particle coating is shown in Table 3.

said silica fine particle coating and high luster was degree of high transparency.

In addition, amount of absorbed ink in inkjet printing which uses this coating acquired with fully, result of high resolution printing.

得られたシリカ微粒子の透過型電子顕微鏡写真を図 1 に示す。

シリカの一次粒子が多数凝集して二次粒子を形成し、多量の空隙を形成している様子が確認できた。

【0069】

#### 実施例 2

(シリカ微粒子分散液の調製及びシリカ微粒子塗膜の作成)実施例 1 と同一反応容器中で、実施例 1 と同じシード液 950g に対し(株)トクヤマ製三号珪酸ソーダ( $\text{SiO}_2$  濃度 30%)1.2g を添加し安定化させ、100 deg C に加温した。

このシード液に対して、上記の活性ケイ酸水溶液を 1.5g/分の速度で合計 550g 添加した。

活性ケイ酸の添加終了後、そのまま溶液を 100 deg C に保って 7 時間加熱還流を行い、シリカ微粒子分散液を得た。

分散液は青みを帯びた透明溶液であり、pH は 8.3 であった。

このシリカ微粒子分散液の性状を表 2 に、該シリカ微粒子塗膜の性状を表 3 に示す。

該シリカ微粒子塗膜は実施例 1 で作成したシリカ微粒子塗膜と比較すると白濁していたが、実用上問題ないレベルであった。

この塗膜を用いたインクジェット印刷におけるインク吸収量は十分であり、高精細な印字結果が得られた。

【0070】

#### 実施例 3

(シード液の調製)実施例 1 と同一反応容器中で、実施例 1 と同じ活性ケイ酸水溶液 400g を 2 deg C/分の速度で 100 deg C まで昇温し、その後 40 分間 100 deg C で保持し、シード液を調製した。

このシード液中のシード粒子凝集体の物性を表 1 に示す。

(シリカ微粒子分散液の調製及びシリカ微粒子塗膜の作成)実施例 1 と同一反応容器中で、400g の上記シード液に対しアンモニアを 0.1 モル添加して安定化させ、100 deg C に加温した。

transmission electron microscope photograph of silica fine particle which it acquires is shown in the Figure 1.

primary particle of silica cohering, large number it could form secondary particle, it could verify circumstances which form empty gap of large amount.

[0069]

#### Working Example 2

In same reactor as (Manufacturing silica fine particle dispersed liquid and drawing up silica fine particle coating ) Working Example 1, Tokuyama Corporation (DB 69-057-1716 ) make three silicon acid soda ( $\text{SiO}_2$  concentration 30% ) it added 1.2 g vis-a-vis same seed liquid 950g and as Working Example 1 was stabilized, heated to 100 deg C.

Vis-a-vis this seed liquid, above-mentioned active silicic acid aqueous solution total 550g was added with velocity of 1.5 g/minute.

After addition ending of active silicic acid, maintaining solution that way at 100 deg C, it did 7 hours heating and refluxing, acquired silica fine particle dispersed liquid.

As for dispersion with transparent solution which has bluish, pH was 8.3.

properties of this silica fine particle dispersed liquid in Table 2, properties of said silica fine particle coating is shown in Table 3.

When it compares with silica fine particle coating which was drawn up with Working Example 1 the clouding it did said silica fine particle coating, but in regard to utility it was a level which is not problem.

amount of absorbed ink in inkjet printing which uses this coating acquired with fully, result of high resolution printing.

[0070]

#### Working Example 3

In same reactor as (Manufacturing seed liquid ) Working Example 1, with velocity of 2 deg C per minute temperature rise it did same active silicic acid aqueous solution 400g as Working Example 1 to 100 deg C, after that kept with 40 min 100 deg C, manufactured seed liquid.

property of seed particle agglomeration body in this seed liquid is shown in Table 1.

In same reactor as (Manufacturing silica fine particle dispersed liquid and drawing up silica fine particle coating ) Working Example 1, 0.1 mole adding ammonia vis-a-vis above-mentioned seed liquid of 400 g, being stabilized, heated to 100 deg C

このシード液に対して、上記の活性ケイ酸水溶液を 1.5g/分の速度で合計 600g 添加した。

活性ケイ酸の添加終了後、そのまま溶液を 100 deg C に保って 9 時間加熱還流を行い、シリカ微粒子分散液を得た。

分散液は青みを帯びた透明溶液であり、pH は 6.7 であった。

このシリカ微粒子分散液の性状を表 2 に、該シリカ微粒子塗膜の性状を表 3 に示す。

該シリカ微粒子塗膜は高透明度かつ高光沢度であった。

また、この塗膜を用いたインクジェット印刷においては、多少のインクの溢れが確認されたが、実用上問題ないレベルであった。

#### 【0071】

##### 実施例 4

(シード液の調製)還流器、攪拌機、温度計を備えた 2 リットルのガラス製反応容器中で、蒸留水 960g を強撹拌し、これに対してテトラエチルオルトケイ酸 60g を一度に添加した。

続いて 2 deg C/分の速度で 95 deg C まで昇温し、24 時間強撹拌下加温保持し、シード液を調製した。

このシード液中のシード粒子凝集体の物性を表 1 に示す。

(シリカ微粒子分散液の調製及びシリカ微粒子塗膜の作成)実施例 1 と同一反応容器中で、800g の上記シード液に対しアンモニアを 0.1 モル添加し安定化させ、100 deg C に加温した。

このシード液に対して、実施例 1 と同じ活性ケイ酸水溶液を 1.5g/分の速度で合計 150g 添加した。

活性ケイ酸の添加終了後、そのまま溶液を 100 deg C に保って 2 時間加熱還流を行い、シリカ微粒子分散液を得た。

分散液は白濁した溶液であり、pH は 6.1 であった。

このシリカ微粒子分散液の性状を表 2 に、該シリカ微粒子塗膜の性状を表 3 に示す。

it heated to 100 deg C.

Vis-a-vis this seed liquid, above-mentioned active silicic acid aqueous solution total 600g was added with velocity of 1.5 g/minute.

After addition ending of active silicic acid, maintaining solution that way at 100 deg C, it did 9 hours heating and refluxing, acquired silica fine particle dispersed liquid.

As for dispersion with transparent solution which has bluish, pH was 6.7.

properties of this silica fine particle dispersed liquid in Table 2, properties of said silica fine particle coating is shown in Table 3.

said silica fine particle coating and high luster was degree of high transparency.

In addition, overflow of some ink was verified regarding the inkjet printing which uses this coating, but in regard to utility it was a level which is not problem.

#### 【0071】

##### Working Example 4

In glass reactor of 2 liter which have (Manufacturing seed liquid) reflux condensor, mixer, thermometer, distilled water 960g strong stirring was done, tetraethyl ortho silicic acid 60g was added at one time vis-a-vis this.

Consequently with velocity of 2 deg C per minute temperature rise it did to 95 deg C, it heated kept, under 24 hours strong stirring manufactured seed liquid.

property of seed particle agglomeration body in this seed liquid is shown in Table 1.

In same reactor as (Manufacturing silica fine particle dispersed liquid and drawing up silica fine particle coating) Working Example 1, 0.1 mole it added ammonia vis-a-vis above-mentioned seed liquid of 800 g and was stabilized, heated to 100 deg C.

Vis-a-vis this seed liquid, same active silicic acid aqueous solution as Working Example 1 total 150g was added with velocity of 1.5 g/minute.

After addition ending of active silicic acid, maintaining solution that way at 100 deg C, it did 2 hours heating and refluxing, acquired silica fine particle dispersed liquid.

As for dispersion with solution which clouding is done, as for the pH 6.1 was.

properties of this silica fine particle dispersed liquid in Table 2, properties of said silica fine particle coating is shown in Table 3.

該シリカ微粒子塗膜は、実施例 1 のシリカ微粒子塗膜と比較するとやや白濁し、光沢度も劣ったが、実用上問題ないレベルであった。

この塗膜を用いたインクジェット印刷におけるインク吸収量は十分であり、高精細な印字結果が得られた。

【0072】

#### 実施例 5

(シード液の調製)乾式法シリカ[日本アエロジル(株)製、AEROSIL300]90g に水 910g を加えて攪拌し、濃度 9%の分散液を調整した。

この分散液を超高圧ホモジナイザー[みつほ工業(株)製、マイクロフルイダイザー M110-E/H 型]を用いて処理圧力 1500kg/cm<sup>2</sup> で二回処理し、シード液を得た。

このシード液中のシード粒子凝集体の物性を表 1 に示す。

(シリカ微粒子分散液の調製及びシリカ微粒子塗膜の作成)上記シード液 167g を蒸留水で希釈し 500g としたのち、アンモニア 0.1 モルを添加し、安定化させた。

この希釈シード液を実施例 1 と同一反応容器中で 100 deg C に加温し、これに対して実施例 1 と同一の活性ケイ酸水溶液を 1.5g/分の速度で合計 180g 添加した。

活性ケイ酸の添加終了後、そのまま溶液を 100 deg C に保って 90 分加熱還流を行い、シリカ微粒子分散液を得た。

分散液は白色の溶液であり、pH は 8.2 であった。

このシリカ微粒子分散液の性状を表 2 に、該シリカ微粒子塗膜の性状を表 3 に示す。

該シリカ微粒子塗膜は実施例 1 のシリカ微粒子塗膜と比較すると白濁し、光沢度も低めであったが実用上十分なレベルであった。

この塗膜を用いたインクジェット印刷におけるインク吸収量は十分であり、高精細な印字結果が得られた。

【0073】

#### 実施例 6

When it compares with silica fine particle coating of Working Example 1, clouding it did the said silica fine particle coating, a little, also gloss was inferior, but in regard to utility it was a level which is not problem.

amount of absorbed ink in inkjet printing which uses this coating acquired with fully ,result of high resolution printing.

[0072]

#### Working Example 5

(Manufacturing seed liquid ) dry method silica {Nippon Aerosil Co. Ltd. (DB 69-070-2188 ) make, AEROSIL300 } it agitated in 90 g including water 910 g,adjusted dispersion of concentration 9%.

This dispersion two times was treated with treatment pressure 1500 kg/cm<sup>2</sup> making use of the ultrahigh pressure homogenizer {Mizuho Kogyo KK make and Microfluidizer M110-E/H form }, seed liquid was acquired.

property of seed particle agglomeration body in this seed liquid is shown in Table 1.

It diluted (Manufacturing silica fine particle dispersed liquid and drawing up silica fine particle coating ) above-mentioned seed liquid 167g with distilled water and aftermaking 500 g, it added ammonia 0.1 mole, was stabilized.

This dilution seed liquid was heated to 100 deg C in same reactor as the Working Example 1, same active silicic acid aqueous solution as Working Example 1 total 180g was added with velocity of 1.5 g/minute vis-a-vis this.

After addition ending of active silicic acid, maintaining solution that way at 100 deg C, it did 90 min heating and refluxing, acquired silica fine particle dispersed liquid.

As for dispersion with solution of white, as for pH 8.2 was.

properties of this silica fine particle dispersed liquid in Table 2, properties of said silica fine particle coating is shown in Table 3.

When it compares with silica fine particle coating of Working Example 1, clouding it did the said silica fine particle coating, also gloss was low, but in regard to utility it was a sufficient level.

amount of absorbed ink in inkjet printing which uses this coating acquired with fully ,result of high resolution printing.

[0073]

#### Working Example 6

(シード液の調製)実施例 1 と同一反応容器中で、500g の蒸留水を 100 deg C に加温した。

この熱水に対して、実施例 1 と同じ活性ケイ酸水溶液を 1.5g/分 の速度で合計 540g 添加し、シード液を調製した。

このシード液中のシード粒子凝集体の物性を表 1 に示す。

(シリカ微粒子分散液の調製及びシリカ微粒子塗膜の作成)実施例 1 と同一反応容器中で、1040g の上記シード液に対しアンモニア 0.017 モルを添加し安定化させ、100 deg C に加温した。

このシード液に対して、上記の活性ケイ酸水溶液を 1.5g/分 の速度で合計 660g 添加した。

この際、活性ケイ酸水溶液を 180g 添加した途中時点で、アンモニア 0.017 モルを再び添加した。

活性ケイ酸水溶液の添加終了後、そのまま溶液を 100 deg C に保って 8 時間加熱還流を行い、シリカ微粒子分散液を得た。

分散液はやや白濁した溶液であり、pH は 6.4 であった。

このシリカ微粒子分散液の性状を表 2 に、該シリカ微粒子塗膜の性状を表 3 に示す。

該シリカ微粒子塗膜は実施例 1 のシリカ微粒子塗膜と比較するとやや白濁していたが実用上問題ないレベルであった。

また、この塗膜を用いたインクジェット印刷におけるインク吸収量は十分であり、高精細な印字結果が得られた。

【0074】

#### 実施例 7

(シード液の調製)実施例 1 と同一反応容器中で、500g の蒸留水を 100 deg C に加温した。

この熱水に対して、実施例 1 と同じ活性ケイ酸水溶液を 1.6g/分 の速度で合計 500g 添加し、シード液を調製した。

このシード液中のシード粒子凝集体の物性を表 1 に示す。

(シリカ微粒子分散液の調製及びシリカ微粒子塗膜の作成)実施例 1 と同一反応容器中で、

In same reactor as (Manufacturing seed liquid ) Working Example 1, distilled water of 500 g was heated to 100 deg C.

Vis-a-vis this hot water, same active silicic acid aqueous solution as Working Example 1 total 540g was added with velocity of 1.5 g/minute, seed liquid was manufactured.

property of seed particle agglomeration body in this seed liquid is shown in Table 1.

In same reactor as (Manufacturing silica fine particle dispersed liquid and drawing up silica fine particle coating ) Working Example 1, it added ammonia 0.017 mole vis-a-vis the above-mentioned seed liquid of 1040 g and was stabilized, heated to 100 deg C.

Vis-a-vis this seed liquid, above-mentioned active silicic acid aqueous solution total 660g was added with velocity of 1.5 g/minute.

In this case, with halfway time point which active silicic acid aqueous solution 180 g is added, ammonia 0.017 mole was added again.

After addition ending of active silicic acid aqueous solution, maintaining solution that way at 100 deg C, it did 8 -hour heating and refluxing, acquired silica fine particle dispersed liquid.

As for dispersion with solution which clouding is done a little, the pH was 6.4.

properties of this silica fine particle dispersed liquid in Table 2, properties of said silica fine particle coating is shown in Table 3.

When it compares with silica fine particle coating of Working Example 1, clouding it did the said silica fine particle coating a little, but in regard to utility a level which is not the problem it was.

In addition, amount of absorbed ink in inkjet printing which uses this coating acquired with fully, result of high resolution printing.

[0074]

#### Working Example 7

In same reactor as (Manufacturing seed liquid ) Working Example 1, distilled water of 500 g was heated to 100 deg C.

Vis-a-vis this hot water, same active silicic acid aqueous solution as Working Example 1 total 500g was added with velocity of 1.6 g/minute, seed liquid was manufactured.

property of seed particle agglomeration body in this seed liquid is shown in Table 1.

In same reactor as (Manufacturing silica fine particle dispersed liquid and drawing up silica fine particle coating )

570g の上記シード液に対しアンモニア 0.0057 モルを添加し安定化させ、100 deg C に加温した。

このシード液に対して、テトラアルコキシシランを 0.1g/分の速度で合計 20g 添加した。

テトラアルコキシシランの添加終了後、そのまま溶液を 100 deg C に保って 12 時間加熱還流を行い、シリカ微粒子分散液を得た。

分散液はやや青みを帯びた透明溶液であり、pH は 7.5 であった。

このシリカ微粒子分散液の性状を表 2 に、該シリカ微粒子塗膜の性状を表 3 に示す。

該シリカ微粒子塗膜は高透明度であった。

塗膜表面にはひび割れが発生していたが、完全けん化ポリビニルアルコールの添加量を増やすか、塗工量を減らすことで対応可能であった。

この塗膜を用いたインクジェット印刷におけるインク吸収量は十分であり、高精細な印字結果が得られた。

#### 【0075】

##### 実施例 8

(シード液の調製)実施例 1 と同一反応容器中で、500g の蒸留水を 100 deg C に加温した。

この熱水に対して、実施例 1 と同じ活性ケイ酸水溶液を 1.5g/分の速度で合計 360g 添加し、シード液を調製した。

このシード液中のシード粒子凝集体の物性を表 1 に示す。

(シリカ微粒子分散液の調製及びシリカ微粒子塗膜の作成)実施例 1 と同一反応容器中で、860g の上記シード液を 100 deg C に加温した。

このシード液に対して、アンモニアを 0.015 モル添加した実施例 1 と同一の活性ケイ酸水溶液を 1.5g/分の速度で合計 640g 添加した。

活性ケイ酸水溶液の添加終了後、そのまま溶液を 100 deg C に保って 12 時間加熱還流を行い、シリカ微粒子分散液を得た。

分散液はやや青みを帯びた透明溶液であり、pH は 8.9 であった。

このシリカ微粒子分散液の性状を表 2 に、該シリカ微粒子塗膜の性状を表 3 に示す。

Working Example 1, it added ammonia 0.0057 mole vis-a-vis the above-mentioned seed liquid of 570 g and was stabilized, heated to 100 deg C.

Vis-a-vis this seed liquid, tetraalkoxysilane total 20g was added with velocity of 0.1 g/minute.

After addition ending of tetraalkoxysilane, maintaining solution that way at 100 deg C, it did 12 hours heating and refluxing, acquired silica fine particle dispersed liquid.

As for dispersion with transparent solution which a little has bluish, the pH was 7.5.

properties of this silica fine particle dispersed liquid in Table 2, properties of said silica fine particle coating is shown in Table 3.

said silica fine particle coating was degree of high transparency.

crack occurred in coated surface, but it was correspondence possible by fact that it increases addition quantity of complete saponified polyvinyl alcohol, or decreases coated amount.

amount of absorbed ink in inkjet printing which uses this coating acquired with fully, result of high resolution printing.

#### [0075]

##### Working Example 8

In same reactor as (Manufacturing seed liquid) Working Example 1, distilled water of 500 g was heated to 100 deg C.

Vis-a-vis this hot water, same active silicic acid aqueous solution as Working Example 1 total 360g was added with velocity of 1.5 g/minute, seed liquid was manufactured.

property of seed particle agglomeration body in this seed liquid is shown in Table 1.

In same reactor as (Manufacturing silica fine particle dispersed liquid and drawing up silica fine particle coating) Working Example 1, above-mentioned seed liquid of 860 g was heated to 100 deg C.

Vis-a-vis this seed liquid, same active silicic acid aqueous solution as Working Example 1 which ammonia 0.015 mole is added total 640g was added with velocity of 1.5 g/minute.

After addition ending of active silicic acid aqueous solution, maintaining solution that way at 100 deg C, it did 12 hours heating and refluxing, acquired silica fine particle dispersed liquid.

As for dispersion with transparent solution which a little has bluish, the pH was 8.9.

properties of this silica fine particle dispersed liquid in Table 2, properties of said silica fine particle coating is shown in Table 3.



シリカ微粒子塗膜の性状を表 3 に示す。

該シリカ微粒子塗膜は高透明度かつ高光沢度であったが、この塗膜を用いたインクジェット印刷においては、インクの溢れが確認された。

しかし塗工量を増やすことで、インクを十分吸収でき、高精細な印字結果が得られた。

【0076】

実施例 9

(シード液の調製)実施例 1 と同一反応容器中で、500g の蒸留水を 100 deg C に加温した。

この熱水に対して、実施例 1 と同じ活性ケイ酸水溶液を 2.0g/分の速度で合計 540g 添加し、シード液を調製した。

この時、活性ケイ酸水溶液を合計 360g 添加した時点でゲル化防止剤としてメタノールを 25g 添加した。

このシード液中のシード粒子凝集体の物性を表 1 に示す。

【0077】

(シリカ微粒子分散液の調製及びシリカ微粒子塗膜の作成)実施例 1 と同一反応容器中で、1040g の上記シード液に対しアンモニアを 0.003 モル添加して安定化させ、100 deg C に加温した。

このシード液に対して、上記の活性ケイ酸水溶液を 2.0g/分の速度で合計 460g 添加した。

この際、活性ケイ酸水溶液を 120g 添加した途中時点で、アンモニア 0.006 モルを再び添加した。

活性ケイ酸の添加終了後、そのまま溶液を 100 deg C に保って 13 時間加熱還流を行い、シリカ微粒子分散液を得た。

分散液は青みを帯びた透明溶液であり、pH は 6.4 であった。

このシリカ微粒子分散液の性状を表 1 に、該シリカ微粒子塗膜の性状を表 2 に示す。

該シリカ微粒子塗膜は高透明度かつ高光沢度であった。

また、この塗膜を用いたインクジェット印刷におけるインク吸収量は十分であり、高精細な印字結果が得られた。

2, properties of said silica fine particle coating is shown in Table 3.

said silica fine particle coating and high luster was degree of high transparency, but overflow of ink was verified regarding inkjet printing which uses this coating.

But by fact that coated amount is increased, fully be able to absorb ink, result of high resolution printing acquired.

【0076】

Working Example 9

In same reactor as (Manufacturing seed liquid ) Working Example 1, distilled water of 500 g was heated to 100 deg C.

Vis-a-vis this hot water, same active silicic acid aqueous solution as Working Example 1 total 540g was added with velocity of 2.0 g/minute, seed liquid was manufactured.

This time, methanol 25 g was added with time point which active silicic acid aqueous solution total 360g is added as gelation prevention medicine.

property of seed particle agglomeration body in this seed liquid is shown in Table 1.

【0077】

In same reactor as (Manufacturing silica fine particle dispersed liquid and drawing up silica fine particle coating ) Working Example 1, 0.003 mole adding ammonia vis-a-vis above-mentioned seed liquid of 1040 g, being stabilized, it heated to 100 deg C.

Vis-a-vis this seed liquid, above-mentioned active silicic acid aqueous solution total 460g was added with velocity of 2.0 g/minute.

In this case, with halfway time point which active silicic acid aqueous solution 120 g is added, ammonia 0.006 mole was added again.

After addition ending of active silicic acid, maintaining solution that way at 100 deg C, it did 13 hours heating and refluxing, acquired silica fine particle dispersed liquid.

As for dispersion with transparent solution which has bluish, pH was 6.4.

properties of this silica fine particle dispersed liquid in Table 1, properties of said silica fine particle coating is shown in Table 2.

said silica fine particle coating and high luster was degree of high transparency.

In addition, amount of absorbed ink in inkjet printing which uses this coating acquired with fully, result of high resolution printing.

【0078】

## 比較例 1

アンモニア添加を行わなかったこと以外は実施例 1 と同様の方法でシリカ微粒子分散液の調整を行ったところ、活性ケイ酸水溶液の滴下途中に分散液はゲル化に至った。

このゲル化物の性状を表 2 に示す。

このゲル化物は、比表面積が  $874\text{m}^2/\text{g}$  と非常に大きく、シリカ微粒子の成長が十分に進行していなかった。

【0079】

## 比較例 2

0.015 モルのアンモニア添加をシード液の調製後ではなく、シード液の調製時において加熱した蒸留水に最初に添加したこと以外は実施例 1 と同様の方法でシリカ微粒子分散液の調製を行った。

得られたシリカ微粒子分散液は若干の青みを帯びた透明溶液であり、pH は 6.6 であった。

得られたシリカ微粒子分散液の性状を表 2 に、該シリカ微粒子塗膜の性状を表 3 に示す。

このシリカ微粒子分散液に含まれるシリカ微粒子は、細孔容積が  $0.39\text{ml/g}$  と非常に少なかった。

該シリカ微粒子塗膜は高透明度かつ高光沢度であったが、この塗膜を用いたインクジェット印刷においては、インクがほとんど吸収されず、インクジェット受容層としては不適であった。

該シリカ微粒子の透過型電子顕微鏡写真を図 2 に示す。

このシリカ微粒子分散液に含まれるシリカ微粒子は、図 1 に見られるような多数の一次粒子の凝集構造をほとんど形成していなかった。

【0080】

## 比較例 3

実施例 1 と同じ活性ケイ酸水溶液 1000g に対し 0.015 モルのアンモニアを添加した。

この時活性ケイ酸水溶液の pH は 2.9 から 7.5 へ上昇した。

[0078]

## Comparative Example 1

Other than thing which did not add ammonia when you adjusted the silica fine particle dispersed liquid with method which is similar to Working Example 1, dispersion reached to gelation on dripping middle of active silicic acid aqueous solution.

properties of this gelled product is shown in Table 2.

This gelled product, specific surface area  $874\text{m}^2/\text{g}$  and was large very, growth of the silica fine particle was not advancing to fully.

[0079]

## Comparative Example 2

0.015 ammonia addition of mole it was not after manufacturing the seed liquid, other than thing which adds to distilled water which is heated in when manufacturing seed liquid first it manufactured silica fine particle dispersed liquid with method which is similar to Working Example 1.

As for silica fine particle dispersed liquid which it acquires with transparent solution which has somewhat bluish, pH was 6.6.

properties of silica fine particle dispersed liquid which it acquires in the Table 2, properties of said silica fine particle coating is shown in Table 3.

As for silica fine particle which is included in this silica fine particle dispersed liquid, the pore volume  $0.39\text{ml/g}$  and was very little.

said silica fine particle coating and high luster was degree of high transparency, but ink was not for most part absorbed regarding inkjet printing which uses this coating, it was unsuitable as inkjet receiving layer.

transmission electron microscope photograph of said silica fine particle is shown in Figure 2.

As for silica fine particle which is included in this silica fine particle dispersed liquid, the cohesive structure of kind of multiple primary particle which is seen in Figure 1 was not formed for most part.

[0080]

## Comparative Example 3

ammonia of 0.015 mole was added vis-a-vis same active silicic acid aqueous solution 1000g as the Working Example 1.

This time pH of active silicic acid aqueous solution from 2.9 rose to 7.5.

実施例 1 と同一反応容器中で、500g の蒸留水を 100 deg C に加温し、この熱水に対して、1.5g/分の速度で合計 1000g の上記の活性ケイ酸水溶液を添加した。

活性ケイ酸の添加終了後、そのまま溶液を 100 deg C に保って 13 時間加熱還流を行い、シリカ微粒子分散液を得た。

得られたシリカ微粒子分散液は若干の青みを帯びた透明溶液であり、pH は 7.9 であった。

得られたシリカ微粒子分散液の性状を表 2 に、また該シリカ微粒子塗膜の性状を表 3 に示す。

このシリカ微粒子分散液に含まれるシリカ微粒子は、細孔容積が 0.41ml/g と非常に少なかった。

該シリカ微粒子塗膜は高透明度かつ高光沢度であったが、この塗膜を用いたインクジェット印刷においては、インクがほとんど吸収されず、インクジェット受容層としては不適であった。

【0081】

【表 1】

	シード液の性状			
	平均二次 粒子径 (nm)	比表面積 (m <sup>2</sup> /g)	細孔容積 (mL/g)	細孔径 (nm)
実施例1	184	832	0.60	4
実施例2	184	832	0.60	4
実施例3	113	480	0.91	7
実施例4	189	314	1.44	25
実施例5	124	333	1.50	25
実施例6	303	578	1.00	7
実施例7	217	691	0.95	6
実施例8	149	748	0.55	3
実施例9	175	898	0.66	4
比較例1	—	—	—	—
比較例2	—	—	—	—
比較例3	—	—	—	—

【0082】

【表 2】

In same reactor as Working Example 1, distilled water of 500 g was heated to 100 deg C, above-mentioned active silicic acid aqueous solution of total 1000g was added with the velocity of 1.5 g/minute vis-a-vis this hot water.

After addition ending of active silicic acid, maintaining solution that way at 100 deg C, it did 13 hours heating and refluxing, acquired silica fine particle dispersed liquid.

As for silica fine particle dispersed liquid which it acquires with transparent solution which has somewhat bluish, pH was 7.9.

properties of silica fine particle dispersed liquid which it acquires in the Table 2, in addition properties of said silica fine particle coating is shown in Table 3.

As for silica fine particle which is included in this silica fine particle dispersed liquid, the pore volume 0.41 ml/g and was very little.

said silica fine particle coating and high luster was degree of high transparency, but ink was not for most part absorbed regarding inkjet printing which uses this coating, it was unsuitable as inkjet receiving layer.

【0081】

[Table 1]

【0082】

[Table 2]

	シリカ微粒子分散液の性状								
	平均二次 粒子径 (nm)	比表面積 (m <sup>2</sup> /g)	細孔容積 (ml/g)	細孔径 (nm)	重量換算粒径分布			580nm吸光度	
					主ピーク 位置粒径 (nm)	主ピーク 累積重量 (%)	標準偏差 (nm)	固形分 濃度 1重量%	固形分 濃度 10重量%
実施例1	130	257	1.01	18	31	90	3	0.10	0.16
実施例2	137	228	1.07	18	21	90	2	0.10	0.16
実施例3	106	268	0.78	12	17	97	2	0.07	0.13
実施例4	188	184	1.41	30	21	82	1	0.32	0.61
実施例5	251	186	1.43	39	373	66	143	0.45	1.07
実施例6	195	237	1.29	21	44	82	4	0.19	0.27
実施例7	173	340	1.35	18	40	95	4	0.12	0.45
実施例8	84	220	0.75	14	17	97	2	0.02	0.07
実施例9	155	280	1.18	16	21	82	1	0.09	0.07
比較例1	測定不可	874	0.69	4	測定不可	測定不可	測定不可	測定不可	測定不可
比較例2	22	230	0.39	7	10	99	2	0.02	0.07
比較例3	32	215	0.32	7	13	99	2	0.01	0.04

【0083】

[0083]

【表 3】

[Table 3]

	シリカ微粒子塗膜の品質				
	塗工量 5g/m <sup>2</sup>			塗工量 25g/m <sup>2</sup>	
	透過率 (%)	ヘイズ (%)	75° 光沢	ひび割れ	インク 吸収性
実施例1	93	9	111	5	5
実施例2	88	20	69	5	5
実施例3	91	10	114	5	4
実施例4	90	19	55	5	5
実施例5	88	27	37	5	5
実施例6	91	15	73	5	5
実施例7	93	8	98	3	5
実施例8	91	5	135	5	3
実施例9	94	7	119	5	5
比較例1	塗工不可	塗工不可	塗工不可	塗工不可	塗工不可
比較例2	95	7	127	5	1
比較例3	91	4	147	4	1

【0084】

[0084]

表 2 から明らかなように、実施例で得られるシリカ微粒子はいずれも細孔容積が大きく、またコロイドとして安定に水中に分散している。

As been clear from Table 2, silica fine particle which is acquired with the Working Example in each case pore volume is large, is dispersed to underwater instability in addition as colloid.

特に活性ケイ酸やアルコキシシランを用いてシード液を調製し、シリカ微粒子分散液を製造する方法においては、透明度が高く、粒径分布がシャープな分散液を得ることができる。

Especially, seed liquid is manufactured making use of active silicic acid and the alkoxysilane, regarding to method which produces silica fine particle dispersed liquid, clarity is high, particle diameter distribution can acquire sharp dispersion.

さらに、このようなシリカ微粒子分散液を用いて塗工液を調製し、塗工液を用いて被塗物に塗工することによって、被塗物にシリカ微粒子塗膜を形成することができる。

Furthermore, when coating was drawn up making use of this silica fine particle dispersed liquid, by using the coating liquid to coat the object to be coated, silica fine particle coating film can be formed on the object to be coated.

塗膜を作成した場合には、インク吸収性の良好なインクジェット受容層を形成することができる。

実施例から得られるシリカ微粒子はいずれも細孔容積が大きく、乾燥すると多孔質で密度の低い膜になり、機械的強度が不利であるにもかかわらず、細孔容積の小さい比較例 2 のシリカ微粒子と同様に乾燥時の毛管力によるひび割れを起こしにくい。

この性質はインクジェット記録体を製造する上で極めて有益である。

【0085】

【発明の効果】

本発明で製造されるシリカ微粒子分散液は、一次粒子が凝集して形成された極微な多孔質二次粒子がコロイド状に分散しており、透明で粒径分布がシャープなシリカ微粒子分散液である。

このようなシリカ微粒子分散液は、基材に塗布・乾燥させることにより、多孔質で透明な塗膜を形成することができ、例えばインクジェット記録紙におけるインク受容層に用いることにより、高光沢・高透明度で色濃度の高い受容層を形成することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

実施例 1 で得られたシリカ微粒子分散液中のシリカ微粒子の透過型電子顕微鏡写真を示す図である。

【図2】

比較例 2 で得られたシリカ微粒子分散液中のシリカ微粒子の透過型電子顕微鏡写真を示す図である。

## Drawings

【図1】

kind of silica fine particle dispersed liquid, satisfactory inkjet receiving layer of ink absorbancy can be formed.

When silica fine particle which is acquired from Working Example pore volume is large, dries in each case it becomes film where density is low with porous, mechanical strength is disadvantageous of in same way as the silica fine particle of Comparative Example 2 where pore volume is small in spite, with capillary force when drying crack is difficult to happen.

This property when producing inkjet recording material, quite is beneficial.

【0085】

[Effects of the Invention]

primary particle cohering, infinitesimal porous secondary particle which was formed has dispersed silica fine particle dispersed liquid which is produced with this invention, to colloidal, particle diameter distribution is sharp silica fine particle dispersed liquid with transparent.

receiving layer where color concentration is high with degree of high gloss \* high transparency be able to do, in for example inkjet recording paper by using for ink-receiving layer where, this kind of silica fine particle dispersed liquid, forms transparent coating with porous coating fabric \* by drying in substrate, can be formed.

[Brief Explanation of the Drawing(s)]

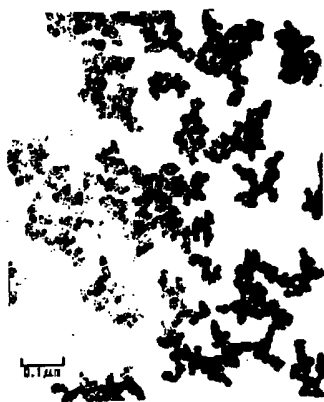
[Figure 1]

It is a figure which shows transmission electron microscope photograph of silica fine particle in the silica fine particle dispersed liquid which is acquired with Working Example 1.

[Figure 2]

It is a figure which shows transmission electron microscope photograph of silica fine particle in the silica fine particle dispersed liquid which is acquired with Comparative Example 2.

[Figure 1]



【図2】

[Figure 2]

